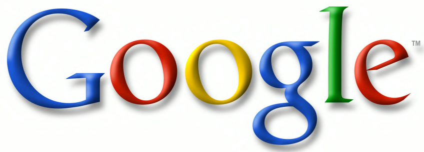
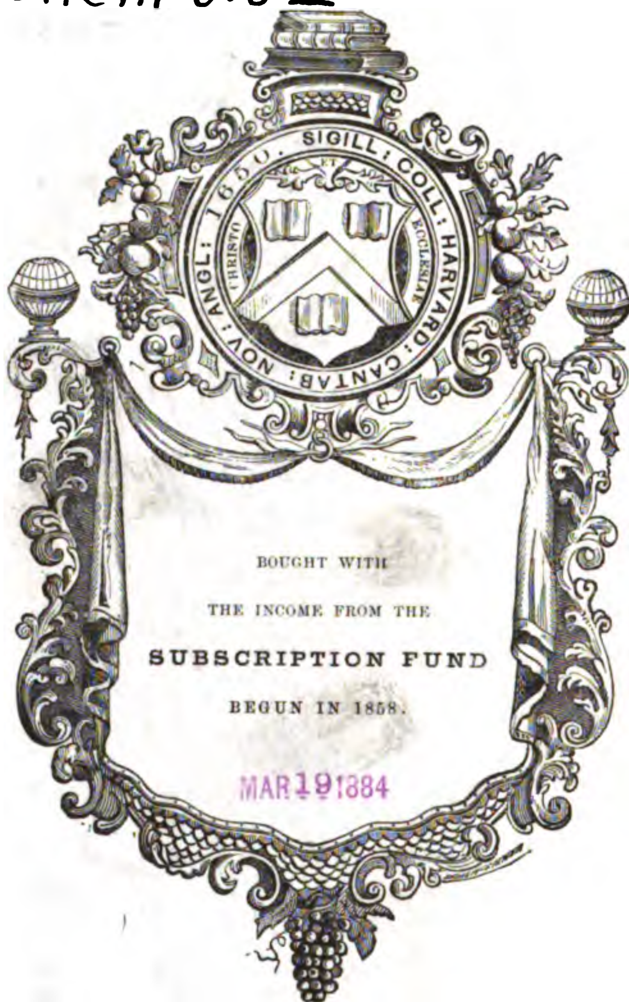

Google


SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM THE
SUBSCRIPTION FUND
BEGUN IN 1858.
MAR 19 1884

ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. G. JÄGER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR. LADENBURG, PROF. DR. VON OPPOLZER,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN, PROF. DR. VON ZECH.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1882.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

albert

PROFESSOR DR. LADENBURG

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. BEREND-KIEL. DR. BIEDERMANN-BERLIN. PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG. DR. EMMERLING-KIEL. PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE. PROF. DR. GNEHM-BASEL. PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH. PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK. PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN. PROF. DR. v. RICHTER-BRESLAU. DR. RÜGHEIMER-KIEL. PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN. PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN. PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG. PROF. DR. WIEDEMANN-LEIPZIG.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSCHNITTEN.

ERSTER BAND.



BRESLAU,

VERLAG VON EDUARD TREWENDT.

1882.

VORWORT.

Das Handwörterbuch der Chemie soll ein brauchbares Nachschlagebuch werden für Chemiker und andere mit der Chemie einigermaassen vertraute Naturforscher.

Es ist kein Lexikon im gemeinen Sinn des Worts, denn nicht jeder chemischen Verbindung und nicht jedem in unserer Wissenschaft eingebürgerten Begriff sind Artikel gewidmet. Nach meinem Dafürhalten ist die streng lexikalische Form kein passendes Gewand für eine Wissenschaft, da Zusammengehöriges zerrissen und dadurch eine Orientirung über irgend einen Gegenstand sehr erschwert wird.

Das vorliegende Werk besteht deshalb aus einer verhältnissmässig kleineren Zahl grösserer Artikel, die alphabetisch geordnet sind. Zur besseren Uebersicht und um ein leichtes Zurechtfinden zu ermöglichen, wird ein vollständiges und ausführliches, streng alphabetisch geordnetes Register dem Werk einverleibt und mit den einzelnen Bänden ausgegeben.

Durch das Werk wird beabsichtigt eine möglichst kurze aber annähernd vollständige Mittheilung des Thatsächlichen aus dem Gebiet der reinen Chemie zu geben. Ausserdem sind die theoretische und physikalische Chemie eingehend behandelt, während von der physiologischen und technischen Chemie nur die wichtigsten Kapitel zugelassen werden konnten.

Ueber die Principien, welche bei der Aufstellung der einzelnen Artikel und bei ihrer Bearbeitung zur Anwendung kamen, sei hier nur Einiges bemerkt, was bei der Benutzung des Buchs als wesentlich erleichternd empfunden werden wird.

Die Artikel der anorganischen Chemie tragen die Namen der Elemente, welche sie nebst ihren Verbindungen behandeln. Was die letzteren betrifft, so sind diejenigen Körper, welche gleichzeitig Metalloide und Metalle enthalten bei den Metallen besprochen, diejenigen Substanzen, welche aus mehreren Metallen resp. mehreren Metalloiden bestehen bei demjenigen Metall resp. Metalloid untergebracht, welches im Alphabet und in diesem Werke später behandelt wird. Ausnahmen machen hiervon nur Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen, welche bei dem sonst noch vorkommenden Element besprochen werden, während die

nur aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen bei dem letzteren behandelt sind.

Zu den Metalloiden werden gerechnet:

Arsen, Bor, Brom, Chlor, Fluor, Jod, Kohlenstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Silicium, Stickstoff, Tellur, Wasserstoff.

Demnach sind Chlorphosphor, Phosphorwasserstoff, Phosphorsäure bei Phosphor, Schwefelphosphor bei Schwefel, die meisten Salze anorganischer Säuren bei den Metallen, aber chromsaures Blei bei Blei, mangansaures Kali bei Mangan behandelt.

Die Kohlenstoffverbindungen bilden den Inhalt der Artikel der organischen Chemie, doch sind Kohlensäure, Thiokohlensäure, Amidokohlensäure bei Kohlenstoff besprochen. Sie werden wie anorganische Verbindungen angesehen, so dass sich die Carbonate bei den Metallen finden.

Einheitliche Principien für die Behandlung der organischen Verbindungen aufzufinden, ist mir leider nicht möglich gewesen. Diese sind daher in verschieden geartete Artikel untergebracht, welche vielfach durch Opportunitätsrücksichten bestimmt wurden.

Diese Artikel zerfallen hauptsächlich in 3 Kategorien:

1. in solche, welche die wichtigsten Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge behandeln wie Methylverbindungen, Aethylverbindungen etc., Aethylen und Derivate etc., Benzol, Naphtalin, Anthracen, Diphenylverbindungen etc.
2. in solche, welche einzelne besonders wichtige Verbindungen und deren Derivate enthalten, wie Ameisensäure, Anilin, Essigsäure, Glycerin, Harnsäure etc.
3. in solche, welche die allgemeinen Eigenschaften ganzer Körpergruppen sowie diejenigen Glieder derselben behandeln, welche nicht unter 1 u. 2 besprochen werden. Solche Artikel sind z. B. Aldehyde, Alkohole, Alkaloide, Alkoholsäuren, Azoverbindungen, Chinone etc.

Die Vertheilung der Körper in diese Artikel war in verschiedner Art möglich. Ich habe mich bestrebt, die Aufgabe in zweckentsprechender Weise zu lösen und dazu folgende Regeln aufgestellt, die im Allgemeinen maassgebend sind.

1. Verbindungen, welche als aus organischen und anorganischen Gruppen bestehend angesehen werden können, werden bei den betr. organischen Körpern behandelt. Z. B. die Salze organischer Säuren bei diesen, die metallorganischen Radikale bei den Kohlenwasserstoffen u. s. f.
2. Verbindungen, welche gleichzeitig Fett- und aromatische Gruppen enthalten, werden bei den letztern besprochen, so Hippursäure bei Benzoësäure, Zimmtsäureäthylester bei Zimmtsäure, Essigsäure-Phenylester bei Phenol, Phenylharnstoff bei Anilin u. s. w.
3. Verbindungen, welche aus mehreren Radikalen der Fett, resp. der aromatischen Gruppe bestehen, sind bei derjenigen Verbindung beschrieben,

welche zu einer höheren Ordnung gerechnet wird. Es sind dazu folgende Ordnungen eingeführt.

1. Alkohole, 2. Säuren, 3. Kohlenwasserstoffe, 4. Amine, 5. Aldehyde, 6. Ketone, 7. Azoverbindungen, 8. Diazoverbindungen, 9. Alkaloide, 10. Kohlenhydrate.

4. Verbindungen, welche aus mehreren Körpern derselben Ordnung entstehen, sind bei der Verbindung behandelt, welche eine höhere Atomicität besitzt, und wenn diese gleich ist, bei der, welche im Alphabet später steht.

Die analytische Chemie ist soweit als thunlich in dem Artikel Analyse besprochen, Einzelnes findet sich auch bei betreff. Elementen. Die theoretische, physikalische, physiologische und technische Chemie werden in möglichst wenigen, grösseren Artikeln besprochen.

Das Ganze wird, wie ich hoffe, einen einheitlichen Eindruck machen, doch ist gerade dies schwer zu erreichen bei der grossen Zahl von Mitarbeitern, welche zur rascheren Förderung des Werks gewählt wurden.

Kiel, im Mai 1882.

A. Ladenburg.

A

Absorption.*) Bringt man zu einem über Quecksilber abgesperrten Gase einen Tropfen einer Flüssigkeit, etwa Wasser oder einen porösen Körper, etwa ein Stück ausgeglühter Holzkohle, so nehmen dieselben einen Theil des abgeschlossenen Gases auf und das Volumen des letzteren vermindert sich. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen der Absorption des Gases durch den hinzugebrachten Körper.

Die Absorption kann von zwei verschiedenen Ursachen herrühren, entweder ist sie durch eine physikalische Wechselwirkung zwischen den Gas- und Flüssigkeitstheilchen bedingt, ohne dass bestimmte chemische Verbindungen sich bilden, so ist es z. B. bei der Absorption von Wasserstoff durch Wasser, oder aber es treten chemische Wirkungen auf. Dabei kann dann entweder das ganze Gas chemisch gebunden sein oder nur ein Theil (Wasserstoff und Palladium).

Je nachdem bei der Absorption eine chemische Verbindung eintritt oder nicht, bleibt beim Entfernen eines Theiles des Gases aus der Flüssigkeit bei constanter Temperatur die Spannkraft des noch darin enthaltenen constant oder nicht. Ist nur ein Theil chemisch gebunden, so sinkt allmählich die Spannkraft bis zu einem bestimmten Werthe und behält dann diesen letzteren constant bei.

Die Grösse der Absorption wird durch den Absorptionscoëfficienten bestimmt. Dieser ist das auf 0° reducirte Gasvolumen, das von der Volumeinheit der Flüssigkeit oder des porösen Körpers bei dem betreffenden Druck und der betreffenden Temperatur aufgenommen wird.

Die Methoden zu der Bestimmung der Absorption sind verschiedene, je nachdem dieselbe eine mehr oder weniger starke ist. Im ersteren Fall leitet man einfach einen Strom des zu untersuchenden Gases durch die betreffende Flüssigkeit und bestimmt durch Titration oder Gewichtsanalyse unter den nöthigen chemischen Vorsichtsmaassregeln die Menge des absorbirten Gases. In dem zweiten Fall

*) 1) BUNSEN, Ann. 93, pag. 1. CARIUS, Ann. 94, pag. 129. SCHÖNFELD, Ann. 95, pag. 1. ROSCOE, Ann. 95, pag. 357. SCHICKENDANTZ, Ann. 169, pag. 116. THAN, Ann. 123, pag. 187. 2) MACKENZIE, W. 1, pag. 438. 3) HÜFNER, J. pr. 22, pag. 844. 4) H. HEIDENHAIN u. L. MEYER, Ann. 2, Spl., pag. 157. 5) SETSCHENOW, Mem. d. Petersb. 22, pag. 1—56. 6) VON WROBLEWSKI, W. 8, pag. 29. 7) MACKENZIE u. NICHOLS, W. 3, pag. 134. K. ANGSTRÖM, W. 15, pag. 297. 9) MAGNUS, P. 89, pag. 604. 10) CHAPPUIS, W. 8, pag. 1 u. 672. 11) KAYSER, W. 12, pag. 526 u. 14, pag. 450. 12) DE SAUSSURE, GILBERT, Ann. 47, pag. 113. 13) HUNTER, Journ. Chem. Soc. 20, 21, 23, 24, 25. 14) JOULIN, C. R. 90, pag. 741. 15) STEFAN, Wien. Sitzungsber. 27, 58. FAVRE u. SILBERMANN, C. R. 29, pag. 449. 39, pag. 729.

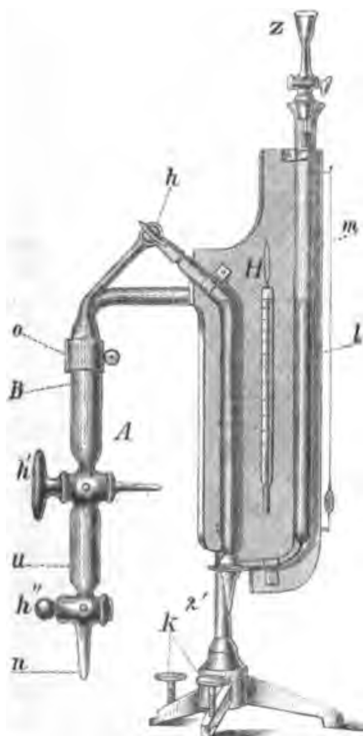
werden folgende Verfahren benutzt, die indess entschieden noch weiterer Vervollkommnung bedürfen.

Zu einem über Quecksilber in einer graduirten Röhre abgesperrten Volumen eines Gases lässt man eine bestimmte Menge Flüssigkeit treten, deren Quantum eventuell direkt an der Theilung der Röhre abgelesen wird. Dann schliesst man die untere Oeffnung der Röhre und schüttelt tüchtig Gas und Flüssigkeit durch einander, öffnet unter Quecksilber, von dem eine gewisse Menge eintritt, schüttelt wieder und fährt in derselben Weise fort, bis vor und nach dem Schütteln das Volumen des abgesperrten Gases dasselbe bleibt. Dies wird dann gemessen, der Druck, unter dem es steht, bestimmt, und daraus die Menge des absorbirten Gases berechnet.

Nach dieser Methode sind die älteren Bestimmungen und nach einigen Verbesserungen diejenigen von BUNSEN und seinen Schülern (1) angestellt worden.

Eine zweite Methode ist von G. WIEDEMANN angegeben, von MACKENZIE (2) benutzt und später von HÜFNER (3) verbessert worden. Der benutzte Apparat ist folgender. Auf einem Holzbrett *H* ist ein Manometer angebracht, dessen einer Schenkel gerade nach oben geht, während der andere am oberen Ende etwas geneigt ist. Am Ende trägt letzterer den inneren Theil eines Schliffes, der sich in den äusseren Theil desselben, der an das Absorptiometer *A* angeschmolzen ist, einsetzt. Dieses besteht selbst aus zwei Räumen *B* und *u*, die gegeneinander und gegen die äussere Luft durch Hähne abgeschlossen sind. Der Hahn *h* ist doppelt durchbohrt, die eine Durchbohrung verläuft winkelförmig, die andere dagegen endet in einem nach hinten liegenden Schwanzfortsatz. Der Hahn *h'* zwischen *u* und *B* ist ein Zweiweghahn, während *h''* ein einfacher Hahn ist.

(C. 1.)



Die Manipulation ist folgende. *u* wird von *n* aus mit luftfreier Flüssigkeit gefüllt, *B* mit dem zu untersuchenden Gas. Das Manometer wird bis zu dem mit capillarer Durchbohrung versehenen Schliffstück gefüllt, während der linke Schenkel mit der Luft communicirt und dann Manometer und der Raum *B* in Communication gesetzt. Durch Auffüllen von Quecksilber durch den Hahn *Z*, resp. durch Abfliessenlassen aus *Z'* bringt man dann das Quecksilber im linken Manometerschenkel auf dieselbe Stelle und liest den Druck ab. Dann löst man das Absorptionsgefäss vom Manometer, nachdem der Hahn *h'* geöffnet worden, schüttelt in einem Wasserbade, verbindet wieder und lässt soviel Quecksilber in *B* einfliessen bis der Stand wieder derselbe wird und fährt so fort, bis bei erneutem Schütteln und Verbinden kein Quecksilber mehr überfliesst; endlich wägt man das eingeflossene Quecksilber. Ist dann V_t das durch Auswiegen bestimmte Volumen von *B* bei der Temperatur *t*, *u* das Flüssigkeitsvolumen, *v'* das Volumen des übergeflossenen Quecksilbers, so ist das Volumen des übrig gebliebenen Gases:

$$v_t = V_t - v'.$$

Ist P der Druck des Gases vor der Absorption, p derjenige nach derselben, so ist, wenn V das absorbirte Gasvolumen K reducirt auf 0° und den Druck p bedeutet,

$$K = \frac{VP}{p} - v.$$

Der Absorptionscoëfficient α wird dann

$$\alpha = \frac{1}{u}\left(\frac{PV}{p} - v\right).$$

Die Methode ist besonders geeignet, wenn die Absorption unter constantem Druck vor sich gehen soll.

Eine dritte Methode (4) beruht darauf, dass abgemessene Mengen von Flüssigkeit und Gas in einem Gefäss zusammengeschüttelt werden, welches mit einem graduirten Manometer in Verbindung steht, dessen dem Absorptionsgefäss zunächstliegender Schenkel ziemlich lang und mit dem betreffenden Gase gefüllt ist. Beim Schütteln tritt aus diesem ein Theil des Gases in die Flüssigkeit, der Druck verändert sich und aus der Druckänderung und dem Volumen der Manometerröhrentheile lässt sich der Absorptionscoëfficient finden.

Da der Absorptionscoëfficient von der Temperatur und vom Druck (s. w. u.) abhängig sein kann, so muss auf die Bestimmung dieser beiden Rücksicht genommen werden.

Die Absorptionsröhre muss daher mit einer Umhüllung von constante Temperatur etwa einem Wasser enthaltenden Rohr umgeben sein.

Mit den obigen Methoden sind folgende Resultate erhalten worden:

Für schwach absorbirende Flüssigkeiten und zwar solche, bei denen keine chemischen Umsetzungen, wie bei gewissen Salzlösungen, stattfinden, gilt für die Abhängigkeit der Absorption vom Druck ein von HENRY zuerst aufgestellter Satz:

»Das von einer Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken absorbirte Volumen eines einzigen Gases ist stets dasselbe, vorausgesetzt, dass man das Volumen unter dem betreffenden Drucke misst. Misst man es unter einem constanten Druck, so verhalten sich die absorbirten Volumen wie die Drucke; die absorbirten Gewichtsmengen wachsen proportional dem Druck.«

Dass dies Gesetz innerhalb weiter Grenzen giltig ist, haben neuerdings noch NACCARI und PAGLIANI entgegen den Behauptungen von KHANIKOFF und LOUGUININE nachgewiesen.

Für sehr stark absorbirende Flüssigkeiten gilt das Gesetz von HENRY nicht mehr unter allen Umständen, und zwar ist dasselbe weder bei hohen noch bei niederen Drucken giltig. Mit Erhöhung der Temperatur findet aber in vielen Fällen eine Annäherung an dasselbe statt; für schweflige Säure gilt es bei 50°, für Ammoniak bei 100°, trotzdem dass bei diesen Temperaturen grössere Gasmengen gelöst sind als bei niedrigen Temperaturen und niederen Drucken. Es kommt neben der absoluten absorbirten Menge eben noch das Moment ins Spiel, dass bei niederen Temperaturen die Gase sich unterhalb der kritischen Temperatur befinden, also ganz anderen Gesetzen gehorchen als bei höheren, wo keine Condensation zu einer Flüssigkeit mehr stattfinden kann.

Ganz anders wie Ammoniak und schweflige Säure verhalten sich Chlor und Chlorwasserstoffsäure, indem hier ein Theil des Gases chemisch gebunden, ein anderer gelöst ist. Für den Chlorwasserstoff lässt sich zeigen, dass bei hohen Drucken der letztere Theil ziemlich dem HENRY'schen Gesetz gehorcht.

Ein zweites, das DALTON'sche Gesetz, gilt für die Absorption von Gasen aus Gasgemengen. Die von jedem Gemengtheil aufgenommene Gasmenge ist nämlich proportional dem von diesem ausgeübten Partialdruck nach der Absorption. Der Partialdruck wird folgendermassen erhalten. Man denkt sich das betreffende Gas allein den ganzen Raum erfüllend, ist dann v das Volumen, welches es bei dem vorhandenen Drucke P einnehmen würde, v_1 das Gesammtvolumen des Gemisches, so ist $\frac{v_1 \cdot P}{v}$ der nach dem MARIOTTE'schen Gesetz berechnete Partialdruck.

Auch dieses Gesetz gilt nur für mässig stark absorbirte Gase, nicht mehr für stark absorbirbare. Es spielt eine besonders grosse Rolle in der Gasanalyse.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen geben wir im Folgenden eine Reihe der experimentellen Bestimmungen. Die Absorptionscoëfficienten α dürften kaum genauer als bis auf 2% ihres Werthes ermittelt sein.

BUNSEN stellt die Abhängigkeit der Absorptionscoëfficienten α von der Temperatur t durch eine Gleichung folgender Form dar:

$$\alpha = a - bt + ct^2,$$

wo a b c Constante sind.

Die folgende Tabelle enthält die von BUNSEN und seinen Schülern gefundenen Zahlen, die der Columne II sind mit 10^{-6}, die der Columne III bei Wasser mit 10^{-7}, bei Alkohol mit 10^{-8} zu multipliciren, um b und c selbst zu erhalten. Wir geben auch nicht soviel Stellen wie BUNSEN, die mit aufgenommene letzte ist, wie seine Beobachtungen am Wasserstoff schliessen lassen, schon unsicher. Die Absorptionscoëfficienten beziehen sich auf einen Druck von 760 Millim.

	Wasser I	Wasser II	Wasser III	Alkohol I	Alkohol II	Alkohol III
Wasserstoff	0·0193	0	0	0·0692	149	1
Stickstoff	0·0203	539	112	0·1263	418	6
Luft	0·0247	654	135	—	—	—
Diäthyl	0·0315	1045	251	—	—	—
Kohlenoxyd	0·0329	816	164	0·2044	0	0
Sauerstoff	0·0412	1089	226	0·2840	0	0
Sumpfgas	0·0545	1180	103	0·5226	2866	14
Dimethyl	0·0871	3324	603	—	—	—
Aethylwasserstoff	0·0946	3532	628	—	—	—
Aethylen	0·2563	9136	1881	3·5950	57716	681
Propylen	0·4465	22075	5388	—	—	—
Stickoxydul	1·3052	45362	6483	4·1780	69816	609
Kohlensäure	1·7967	77610	16424	4·3295	93950	1240
Schwefelwasserstoff	4·3706	83687	5213	17·891	655980	6610
Schweflige Säure (1)	79·789	2607700	6293490	327·798	1684370	806600
„ „ (2)	75·185	2171600	190300	—	—	—
Stickoxyd	—			0·3161	3487	49
Chlor	3·0361	46196	1107			

(1) von 0 bis 26 (2) von 20 bis 40.

Ein eigenthümliches Resultat ergiebt sich bei Wasser, wenn man schreibt $\alpha = a\left(1 - \frac{b}{a}t + \frac{c}{a}t^2\right)$. Für die verschiedenen Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs schwankt $\frac{b}{a}$ zwischen etwa 2 und 5·0, trotzdem dass a von 0·020

bis 75 · 182, also auf das 375fache steigt. Die procentische Aenderung der absor birten Gasmenge ist demnach bei gleichen Temperaturerhöhungen nicht gar zu sehr verschieden. Aehnliches gilt von den Absorptionen in Alkohol.

Für stark absorbirbare Gase theilen wir folgende Bestimmungen mit: *P* bezeichnet den Druck, *t* die Temperatur, *G* das Gewicht (Gramm) Gas, welches 1 Grm. Wasser absorbirt, G_1 das Gewicht Gas, das bei 760 Millim. Druck absorbirt werden müsste, wenn das HENRY'sche Gesetz gültig wäre.

SO^2 in Wasser:

$t = 7°$	P	. 30	100	760	1000	1300	$t = 20°$	P	. 40	100	760	1000	1900
	G	0.010	0.027	0.176	0.229	0.295		G	0.007	0.016	0.104	0.137	0.259
	G_1	0.263	0.205	0.176	0.174	0.172		G_1	0.143	0.124	0.104	0.104	0.104
$t = 39°8$	P	.200	760	2000			$t = 50°$	P	.200	760	2000		
	G	0.016	0.059	0.194				G	0.012	0.045	0.112		
	G_1	0.062	0.059	0.057				G_1	0.045	0.045	0.044		

NH_3 in Wasser:

$t = 0°$	P	. 20	100	760	1000	1400	$t = 20°$	60	100	760	1000	2000
	G	0.082	0.280	0.899	1.230	1.549		0.119	0.158	0.518	0.651	0.992
	G_1	3.113	2.127	0.899	0.850	0.841		0.513	0.200	0.518	0.450	0.377
$t = 40°$	P	. 80	300	760	1000	2100	$t = 100°$	700	760	1000	1400	
	G	0.052	0.168	0.338	0.404	0.594		0.068	0.074	0.096	0.135	
	G_1	0.497	0.426	0.338	0.307	9.215		0.074	0.074	0.073	0.073	

Neben der Absorption der Gase im Wasser und Alkohol liegen noch einige vereinzelte ältere über die Absorption in anderen Flüssigkeiten vor, von denen wir einige mittheilen. Es bedeutet in der folgenden Tabelle *s* das specifische Gewicht der absorbirenden Flüssigkeit, α den Absorptionscoëfficenten bei 18°.

Absorbirtes Gas CO_2.

	s	α	F	s	α
Aether	0 · 727	2 · 17	Terpentinöl	0 · 86	1 · 66
Lavendelöl	0 · 88	1 · 91	Leinöl	0 · 94	1 · 56
Tymianöl	0 · 89	1 · 88	Olivenöl	0 · 915	1 · 51
Petroleum	0 · 784	1 · 69	Gummilösung	1 · 092	0 · 75

Absorbirtes Gas:	C_2H_4	N_2O	CO
Wasser	0 · 155	0 · 760	0 · 062
Petroleum	2 · 61	2 · 54	0 · 20
Lavendelöl	2 · 09	2 · 75	0 · 156
Olivenöl	1 · 22	1 · 50	0 · 52
KCl lösung gesättigt	0 · 10	0 · 29	—

Alle bisher betrachteten Lösungen von Gasen sind nicht von der Bildung fester chemischer Verbindungen begleitet, anders verhält es sich z. Th. bei den jetzt zu behandelnden Absorptionen in Salzlösungen:

Die Absorption der Gase durch Salzlösungen ist bisher fast nur für Kohlensäure und zwar besonders von MACKENZIE und SETZSCHENOW (5) untersucht, deren Resultate im Ganzen übereinstimmen.

Es ergiebt sich im Allgemeinen:

Die Salze lassen sich in zwei Gruppen theilen, die der einen werden von der gelösten Kohlensäure gar nicht zersetzt, die absorbirte Gasmenge wird einfach gelöst.

Die der zweiten erfahren aber eine ganze oder theilweise Zersetzung unter

gleichzeitiger Bildung von einfach- und doppeltkohlensauren Salzen. Ein Theil der absorbirten CO_2 wird durch das Salz gebunden, ein anderer aber gelöst.

Bei der ersten Gruppe ist die Absorption durch das HENRY'sche Gesetz bestimmt, nimmt mit zunehmender Concentration ab und ist stets kleiner als bei Wasser. Bei der zweiten wachsen die absorbirten Mengen langsamer als der Druck, und ausserdem nimmt im Allgemeinen die Absorption mit zunehmender Concentration zu; die Zunahme der chemisch gebundenen Kohlensäuremenge ist eben grösser als die Abnahme der gelösten Menge in Folge der wachsenden Concentration.

Zwischen beiden stehen Substanzen, bei denen bei geringen Concentrationen die Zunahme der chemisch gebundenen Kohlensäure mit Zunahme der Concentration die Abnahme der Löslichkeit überwiegt, während bei höheren Concentrationen das Entgegengesetzte eintritt.

SETZSCHENOW hat die Salze entsprechend den obigen Betrachtungen in folgende Reihe gebracht (es sind stets neutrale Salze vorausgesetzt). Bis zum Natriumoxalat gehören sie der zweiten Gruppe, das milchsaure Natron steht auf der Grenze, die folgenden gehören der ersten Gruppe an: Kohlensaures Natron, Borax, phosphorsaures Natron, essigsaures Natron, oxalsaures Natron, milchsaures Natron, citronensaures Natron, Nitrate, Chloride, Sulfate verschiedener Metalle, mit Ausnahme derer des Ammonium, die eine partielle Zersetzung zu erleiden scheinen. Aus seinen Messungen an Salzen der ersten Gruppe hat dann weiter SETZSCHENOW folgenden Satz abgeleitet.

Verwandte Salze, d. h. Salze derselben Säure von Metallen, die derselben Gruppe angehören, mit gleichen oder beinahe gleichen Aenderungen der Mischvolumina bei ihrer Auflösung und nicht weit von einander abstehenden Atomgewichten, absorbiren gleiche Mengen von CO_2, wenn ihre Mengen in den Lösungen den Atomgewichten proportional sind, ein Satz, den angenähert auch die Messungen MACKENZIE's bestätigen. Die Absorption ist am grössten bei den Nitraten, dann folgen die Chloride und diesen die Sulfate.

Mit der Absorption der Gase in Flüssigkeiten sind auch stets Volumenänderungen und zwar Vergrösserungen verbunden, die bei starken Absorptionen sich unmittelbar messen lassen.

Es kann dabei die Dichte der gashaltigen Flüssigkeit grösser oder kleiner sein als die der gasfreien.

So ist z. B. bei t° das specifische Gewicht s gesättigter Lösungen von Wasser mit

HCl $t =$	0	4	8	12	14	18	23
$s =$	1 · 2257	1 · 2265	1 · 2185	1 · 2148	1 · 2074	1 · 2064	1 · 2014

SO_2 $t =$	0°	10°	20°	40°
$s =$	1 · 0609	1 · 0547	1 · 0239	0 · 9555

NH_3 ist $s = 0 \cdot 8535 + 0002627\,t - 0 \cdot 0000333\,t^2$

Ist das specifische Gewicht und das Volumen der gashaltigen, der gasfreien Flüssigkeit und des Gases

resp. S, V, s, v, s'/v' so besteht die Relation

$$V/v = s/S + s'/S \times v'/v$$

wo V das aus 1 Cc Wasser entstandene Volumen bedeutet.

Bei Ammoniak bilden 1180 Vol. NH_3 mit 1 Vol. H_2O, 2,22 Vol. Flüssigkeit, die 1180 Vol. NH_3 sind auf weniger als 2,22 Vol. verdichtet, oder auf weniger als $\frac{1}{531}$, wozu nach dem MARIOTTE'schen Gesetz ein Druck von

531 Atm. nothwendig wäre; unter so hohem Druck befindet sich aber das Ammoniak bereits im flüssigen Zustand.

Die 79,8 Vol. SO_2 die in 1,16 Vol. gesättigter wässriger Lösung bei 0° enthalten sind haben etwa eine Compression auf $\frac{1}{69}$ erfahren, sind also wohl auch schon verflüssigt.

Auch bei schwächer absorbirbaren Gasen sind Volumenänderungen beobachtet und neuerdings von VON WROBLEWSKI (6), MACKENZIE und NICHOLS (7) und ANGSTRÖM eingehender untersucht worden.

Die Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit tritt in Folge der zwischen den Gas- und Flüssigkeitsmolekülen thätigen Kräfte ein, und es geht die Absorption so lange fort, bis die Zahl der aus der Flüssigkeit austretenden Gasmoleküle in Folge der Spannung des Gases in derselben gleich der in dieselbe eintretenden ist. Wird der Druck erhöht, so wird die Zahl der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle entsprechend vergrössert, und da bei einer schwachen Absorption die Anziehung der gashaltenden Flüssigkeit gleich derjenigen der gasfreien ist, so kann jetzt erst dann ein Gleichgewicht zwischen dem absorbirten und dem freien Gase eintreten, wenn die Zahl der austretenden oder damit die Zahl der absorbirten Moleküle entsprechend vergrössert ist.

In entsprechender Weise ergiebt sich auch der Satz für die Absorption von Gasgemischen, nach dem die Menge eines aus einem Gasgemenge absorbirten Gases dem Partialdruck desselben entspricht. In dem Gasgemisch treffen entsprechend dem Partialdruck weniger Moleküle des einen Gases auf die Flüssigkeitsoberfläche und es muss daher die Menge der absorbirten auch geringer sein, da dieser die Zahl der austretenden entspricht.

Die Abnahme der Löslichkeit von Kohlensäure in einer Salzlösung mit Zunahme der Concentration findet wohl ihren Grund darin, dass ein Theil des Wassers, das die Anziehung auf die Kohlensäure ausübt, mehr oder weniger stark an die Salzmoleküle chemisch gefesselt wird.

Ein Zusammenhang zwischen der Grösse des Absorptionscoëfficienten und den übrigen Eigenschaften der absorbirenden Flüssigkeit und des absorbirten Gases hat sich bisher noch nicht feststellen lassen. Eine grosse Rolle spielt jedenfalls die grössere oder kleinere Condensirbarkeit des Gases. Dieselbe aus der verschiedenen Grösse und Form der eindringenden Gasmoleküle und der Zwischenräume zwischen den Flüssigkeitsmolekülen abzuleiten, dürfte kaum thunlich sein.

Es giebt auch übersättigte Gaslösungen, in denen mehr Gas gelöst enthalten ist als normalen Verhältnissen entspricht, sie verlieren den Ueberschuss unter Aufbrausen, sobald kleine Gasbläschen hineingebracht oder solche durch Druckermässigung resp. Temperaturerhöhung erzeugt werden; dass blosse Erschütterungen ein Entweichen des überschüssigen Gases bedingen, ist zum wenigsten zweifelhaft.

An diese Absorptionen durch Flüssigkeiten schliessen sich unmittelbar diejenigen durch massive feste Körper, bei denen das Gas in die ganze Masse eintritt. Dahin gehört die von Wasserstoff durch Palladium (abgesehen von der dabei stattfindenden chemischen Verbindung), von Sauerstoff durch Silber, Wasserstoff durch Platin, Aluminium, Kohlensäure durch Kautschuk oder Gelatine etc. Für diese Absorptionen gelten dieselben Gesetze wie für solche in Flüssigkeiten, nur dass weit langsamer ein Endzustand hergestellt wird. Es fallen eben alle Strömungen

fort, welche die Homogenität so sehr befördern, und der ganze Ausgleich geschieht durch Diffusion (s. d.).

Messungen der Absorption durch homogene feste Körper sind von VON WROBLEWSKI angestellt. Er findet für rothen Kautschuk und eine Reihe von Gasen folgende Werthe:

N_2O.	$1 \cdot 9561 \ - 0 \cdot 02665\ t$	($t = 4 \cdot 6$ bis 20°)
CO_2.	$1 \cdot 2779 \ - 0 \cdot 01576\ t$	($t = 6 \cdot$ bis 21°)
H.	$0 \cdot 02050 + 0 \cdot 00407\ t$	($t = 10$ bis 16°)
Luft.	$0 \cdot 06075 + 0 \cdot 003076\ t$	($t = 11$ bis 18°)

Danach sind die Absorptionscoëfficienten bei festen Körpern von derselben Grössenordnung wie bei flüssigen Körpern. Ob die für Luft und Wasserstoff beobachteten sehr kleinen Zunahmen mit wachsender Temperatur nicht etwa auf Beobachtungsfehlern beruhen, müssen spätere Versuche zeigen.

Ganz anders gestalten sich die Absorptionen durch poröse Körper oder feste Körper, bei denen sich das Gas nur auf den Wänden condensirt.

Von den Wänden fester Körper werden auf die Gase Anziehungskräfte ausgeübt, in Folge deren sich auf ihrer Oberfläche eine condensirte Gasschicht ablagert. So ist es besonders bei den mit einer sehr grossen Oberfläche begabten porösen Körpern, aber auch schon, und das ist der einfachste Fall, bei gewöhnlichen Glas- oder Metalloberflächen.

Man bezeichnet diese Erscheinung passend als Adsorption. Sind die sich condensirenden Gase sog. Dämpfe, so bezeichnet man die Erscheinung mit dem Namen der Vaporhäsion, von ihr rühren u. a. die dünnen Feuchtigkeitsschichten her, die Glas etc. bedecken und z. B. ein Erwärmen derselben vor electrischen Versuchen erforderlich machen; ferner bedingen sie die Phänomene der Hauchbilder.

Die erste sichere Beobachtung über Adsorption von Gasen rührt von MAGNUS (9) her. Er fand, dass der Ausdehnungscoëfficient von SO_2 sich grösser ergab, wenn sie in einem mit Glasfäden gefüllten Gefäss erhitzt wurde, als wenn die Glasfäden entfernt wurden.

Die Beziehungen, die F. WEBER zwischen der Grösse der auf der Oberfläche eines festen Körpers verdichteten Gasschichten und der Dichte der Gase aufstellte, haben Versuche von CHAPPUIS und KAYSER (10) (11) nicht bestätigt.

CHAPPUIS fand, dass von einer 9 Millim. Oberfläche sich lösten beim Erwärmen von

0 bis 180°	Wasserstoff:	$0 \cdot 00027$	Cmm.
	Luft	$0 \cdot 00035$	„
	Schweflige Säure	$0 \cdot 00059$	„
	Ammoniak	$0 \cdot 00083$	„
von 0 bis 100°	Ammoniak	$0 \cdot 00039$	„

Aus diesen Zahlen berechnet CHAPPUIS unter Zugrundelegung der aus der kinetischen Gastheorie berechneten Molekularquerschnitte, dass die auf dem Glase liegenden condensirten Wandschichten bei Ammoniak und schwefliger Säure aus wenigstens zwei Molekularschichten bestehen. Genaue Resultate lassen sich indess auch hier nach KAYSER nicht erhalten.

Weit grösser sind die Adsorptionen in ausgeglühter Holzkohle. Das Ausglühen geschieht am besten im Vacuum und wird längere Zeit fortgesetzt, um die sich erst allmählich aus der Holzkohle loslösenden Gase zu entfernen.

DE SAUSSURE (12) fand z. B., dass 1 Volumen Holzkohle adsorbirt bei 721 Millim. Druck und bei Temperatur von 11—13°.

NH_3	90 Vol.	H_2S	55 Vol.	C_2H_4	35 Vol.	N_2	1·5 Vol.
HCl	65 „	N_2O	40 „	CO	9·4 „	H_2	1·75 „
SO_2	65 „	CO_2	35 „	O	9·3 „		

Je nach der Natur des Holzes, aus der die Kohle gewonnen ist, ändert sich übrigens die adsorbirte Menge; so adsorbirt Campecheholzkohle 54·6 Vol., Buchsbaumholzkohle nur 31·2 Vol. Kohlensäure.

Für Cocosnusskohle hat HUNTER (13) für einige Gase die Adsorptionscoëfficienten bestimmt und gefunden für:

NO	86·3	N_2O	70·5	C_2H_4	74·7	PH_2	69·1
CH_3Cl	76·4	$(CH_3)_2O$	76·2	CO	21·2	O_2	17·9.

Allgemeine Resultate haben sich auch hier noch nicht ergeben.

Für Druck- und Temperaturänderungen haben früher JOULIN (13) und HUNTER und neuerdings CHAPPUIS und KAYSER aus genaueren Untersuchungen übereinstimmend gefunden:

Es entsprechen etwa gleichen Druckänderungen gleiche Aenderungen der adsorbirten Gasmenge. Wir führen nur wenige Zahlen nach HUNTER an. *v* ist die Zahl der von einem Volumen Cocosnusskohle bei dem Drucke *p* adsorbirten Anzahl von Gasvolumen

NH_3		CO_2		CN	
p	*v*	*p*	*v*	*p*	*v*
760	170·7	760	73·2	760	107·5
1269·2	178·2	1412·8	91·6	1291·2	110·3
1795·1	188·7	2324·1	108·0	1873·4	115·4
2608·5	209·8	3793·2	132·4	2678·2	124·9

Mit der Temperatur nimmt hier die Adsorption ab und zwar zuerst schnell und dann langsamer beim Ammoniak, während bei Cyan die Abnahme eine gleichmässig langsame ist. Für das Ammoniak und Cyan sind im Folgenden einige Werthe

NH_3	0°: 175·7	35° 123·0	70° 82·6
Cy	113·7	101·1	88·2.

Die obigen Zahlen zeigen, dass bei verschiedener Temperatur zwei Gase in Bezug auf ihre Adsorbirbarkeit ihre Stelle vertauschen können, bei 0° wird NH_3, bei 70° Cy stärker adsorbirt.

Auch Dämpfe werden in hohem Grade von Kohle adsorbirt, dabei nimmt mit abnehmender Temperatur die Menge des adsorbirten Gases wesentlich zu. Versuche bei verschiedenen Drucken und derselben Temperatur liegen bei demselben Dampf noch nicht vor.

Werden Dampfmischungen adsorbirt, so compliciren sich die Verhältnisse in hohem Grade. Der Process kann entweder der sein, dass beide Dämpfe getrennt condensirt werden, oder dass der eine zunächst adsorbirt und vielleicht zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, während der andere sich in dieser löst.

Einschlägige Versuche sind von HUNTER und JOULIN angestellt, ohne dass indess sich einfache Resultate ergeben hätten.

Befeuchtet man die Kohle, die Gase adsorbirt hat, so wird ein Theil derselben verdrängt.

Zu den reinen Adsorptionsphänomenen können auch noch chemische treten. Sauerstoff z. B. verbindet sich mit der Kohle, Kohlensäure wird z. Th. in Kohlenoxyd verwandelt etc.

Ausser der Kohle adsorbiren auch andere poröse Körper, so fein vertheilte

Metalle etc. Gase, die durch die dabei auftretenden Wärmeentwickelungen zum Glühen gelangen können.

Die Adsorption in der Kohle und in den porösen Körpern ist bedingt durch eine der Vaporhäsion analoge Wechselwirkung zwischen festem Körper und Gas, die freilich hier bei der grossen Nähe der einzelnen Theile der Kohle zu weit energischerer Wirkung gelangt, so dass die Gase wohl z. Th. in den Poren der Kohle flüssig enthalten sind. Ein Gleichgewicht wird eintreten, wenn die Zahl der die Kohle verlassenden Theilchen der in dieselben eintretenden entspricht.

Da die Zahl der ersteren mit steigender Temperatur, die der letzteren mit steigendem Druck zunimmt, so erklärt sich die Zunahme der Adsorption mit letzterem und die Abnahme derselben mit ersterer.

Eine auf den einfachsten Voraussetzungen basirende mathematische Theorie für die Absorption in festen Körpern sowohl wie in Flüssigkeiten hat STEFAN (15) entwickelt.

Die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten und feste Körper ist von Wärmeentwickelungen begleitet. In dem ersteren Falle lassen sich aus der mechanischen Wärmetheorie unter vereinfachenden Voraussetzungen, besonders derjenigen, dass das Gas und der Dampf der absorbirenden Flüssigkeit bis zum Condensationspunkt auf einander keine Wirkung ausüben, Beziehungen zwischen den Absorptionswärmen, dem Absorptionscoëfficienten etc. entwickeln. Die folgende Tabelle giebt unter *A* die berechneten, unter *B* die gefundenen Wärmeentwickelungen für 1 Grm. des Gases, wenn es in Wasser absorbirt wird

Gas:	NH_3	SO_2	CO_2
A:	245	96·1	76·1
B:	437·4	120·2	133·5

Wie man sieht ist die Uebereinstimmung eine sehr geringe, so dass die theoretischen Prämissen nicht richtig sein können.

Auch über die Wärmeentwickelung bei der Adsorption von Gasen durch Kohle liegen einige Messungen von FAVRE und SILBERMANN (16) vor. Sie fanden, dass 1 Grm. der Gase folgende Wärmemengen entwickelte

HCl 232·5, SO_2 139·9 CO_2 129·6.

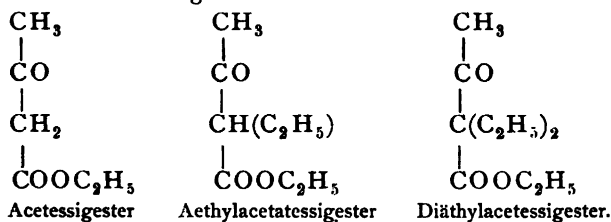
Dabei ist die Adsorptionswärme stets grösser als die Verdampfungswärme des Gases. E. WIEDEMANN.

Acetessigester*) (Dimethylencarbonsäureäthylenester, Aethylendimethylencarbonsäure, Aethyldiacetsäure, acetonkohlensaures Aethyl), $C_6H_{10}O_3$,

1) Jahresber. 1863, pag. 323. 2) GEUTHER, Das. 1865, pag. 302. 3) Ann. 135, pag. 217. 4) Das. 138, pag. 204, 328, 5) Das. 145. pag. 78. 6) Ann. 186, pag. 161. 7) CONRAD und LIMPACH, Ann. 192, pag. 153, 8) WISLICENUS, Ann. 190, pag. 276. 9) Ders. Ann. 206, pag. 308. 10) CONRAD, Ann. 186, pag 214. 11) LÖWIG und WEIDMANN, Ann. 36, pag. 297. WANKLYN, Jahresber. 1864 pag. 461, 1868, pag. 509. LADENBURG, Ber. 3. pag. 305. OPPENHEIM u. PRECHT, Ber. 9, pag. 319. 12) EMMERLING u. OPPENHEIM, Ber. 9, pag 1098. 13) WISLICENUS, Ann. 149, pag, 205. 14) DEMARÇAY, Compt, rend. 82, pag. 1337. 15) GEUTHER. 16) GEUTHER, Jahresber. 1868, pag. 511. 17) CONRAD, Ann. 188, pag. 269. 18) LIPPMANN, Jahresber. 1868, pag. 511. HELLON u. OPPENHEIM, Ber. 10, pag. 701. 19) ALLIHN, Ber. 11, pag. 567. 20) Ders., Ber. 12, pag. 1298. 21) CONRAD, Ann. 186) pag. 232. 22) PRECHT, Ber. 11, pag. 1194. 23) OPPENHEIM u. PRECHT, Ber. 9, pag. 1098. 24) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. 12, pag. 953. 25) V. MEYER, Ber. 10, pag. 2076. 26) Ders. u. ZÜBLIN, Ber. 11, pag. 320. 27) V. MEYER, Ber. 10, pag. 2075. 28) NORTON u. OPPENHEIM, Ber. 10, pag. 701. 29) WISLICENUS, Ann. 192, pag. 159. 30) ROHRBECK, Ann. 188, pag. 231, 31) MEYER u. ZÜBLIN, Ber. 11, pag. 692. 32) DEMARÇAY, Ber. 10, pag. 733, 1177. 33) RÜCKER, Ber. 10, pag. 1954, Ann. 201, pag. 54. 34) DEMARÇAY, Bull. soc. chim. 33. pag. 516, 575, 34, pag. 31. 35) WISLICENUS, Ann. 190, pag. 257. 36) WALDSCHMIDT,

eine von GEUTHER (1) entdeckte Verbindung, ist als Mittel zur Synthese von grosser Wichtigkeit geworden. Diese Acetessigestersynthesen führte man früher nach dem Vorgange von FRANKLAND und DUPPA (3) (4) (5) in der Art aus, dass man auf das Produkt der Einwirkung von Natrium auf Essigester, welches im Wesentlichen neben Natriumalkoholat, $C_6H_9NaO_3$, Natriumacetessigester enthält (15), die Halogenverbindung eines organischen Restes reagiren liess. Man erhielt dabei, abgesehen von den Umsetzungsprodukten der betr. Halogenverbindungen mit Natriumalkoholat, in der Regel vier durch Synthese entstandene Körper, zwei vom Acetessigester und zwei vom Essigester derivirend. So bilden sich z. B. bei der Behandlung des Einwirkungsproduktes von Natrium auf Essigester mit Jodäthyl folgende Körper: Aethylacetessigester, $C_6H_9(C_2H_5)O_3$, Diäthylacetessigester, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_3$, Aethylessigester, $CH_2(C_2H_5)COOC_2H_5$, und Diäthylessigester, $CH(C_2H_5)_2COOC_2H_5$.

Was die Constitution des Acetessigesters und seiner Derivate betrifft, so steht die FRANKLAND und DUPPA'sche Auffassung derselben als Ketonsäureester mit allen beobachteten Thatsachen im Einklang und ist jetzt allgemein angenommen. Danach erhalten dieselben folgende Formeln:



Acetessigester Aethylacetatessigester Diäthylacetessigester.

Da, wie GEUTHER (1) (2) zeigte, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetessigester Aethylacetessigester entsteht —

$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + C_2H_5I = CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5 + NaI$. —

so ist die Bildung von einfach substituirten Acetessigestern bei den nach FRANKLAND und DUPPA ausgeführten Synthesen leicht verständlich. Dagegen ist für die Entstehung der drei anderen Verbindungen erst in neuerer Zeit von WISLICENUS (6) eine den Thatsachen entsprechende, experimentell gestützte Erklärung gegeben worden. Danach ist das Auftreten der bei den genannten Synthesen beobachteten Produkte im Wesentlichen auf folgende neben einander verlaufende Processe zurückzuführen: 1. Natriumacetessigester und Natriumäthylat im rohen Einwirkungsproduct von Natrium auf Essigester setzen sich mit Jodäthyl — es sei dieses als

---

Ann, 188, pag. 240. 37) SAUR, Ann. 188, pag. 257. 38) SCHNAPP, Ann. 201, pag. 62. 39) ROHN, Ann. 190, pag. 305. 40) MIXTER, Ber. 7, pag. 499. 41) GUTHZEIT, Ann. 204, pag. 1. 42) ZEIDLER, Ann. 187, pag. 30. 42a) REBOUL, Compt. rend. 84, pag. 1233. 43) WOLFF, Ann. 201, pag. 45. 44) O. HOFMANN, Ann. 201, pag. 76. 45) CONRAD, Ber. 11, pag. 1055. 46) EHRLICH, Ann. 187, pag. 11. 47) BONNÉ, Ann. 187. pag. 1. 48) EHRLICH, Ber. 7, pag. 892. 49) CLOWES, Ber. 8, pag. 1208. 50) WISLICENUS u. LIMPACH, Ann. 192, pag. 128. 51) KRESSNER, Ann. 192, pag. 135. 52) BISCHOFF, Ann 206, pag. 329. 53) HARDTMUTH, Ann 192, pag. 142. 54) WISLICENUS uf LIMPACH, Ann. 192, pag. 133. 55) HUGGENBERG, Ann. 192, pag. 146. 56) CONRAD, Ann. 188, pag. 226. 57) BISCHOFF, Ann. 206, pag. 319. 58) CONRAD, Ann. 188, pag. 217. 59) NÖLDECKE, Ann. 147, pag. 224. 60) H. KÖNIG, Ber. 12, pag. 768. 61) RÜGHEIMER, Ber. 7, pag. 892. 62) HARROW, Ann. 201, pag. 141. 63) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 7, pag. 931. 64) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 8, pag. 884. 65) OPPENHEIM u. PRECHT, Ber. 9. pag. 321. 66) EMMERLING u. OPPENHEIM, Ber. 9, pag. 1094. 67) EMMERLING u. OPPENHEIM, Ber. 9, pag. 326. 68) OPPENHEIM u. PRECHT, Ber. 9, pag. 323. 69) Dies. Ber. 9, pag. 1099. 70) BRANDES, Jahresber. 1866, pag. 305. 71) CONRAD, Ann. 186, pag. 228. 72) ZÜBLIN, Ber. 11, pag. 1417.

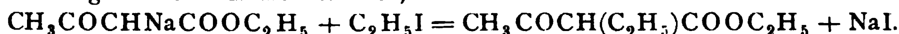
Beispiel gewählt — in Aethyläther und Aethylacetessigester um. 2. Der letztere wird durch Natriumalkoholat in Natriumäthylacetessigester übergeführt. 3. Der Natriumäthylacetessigester wird theilweise in Diäthylacetessigester verwandelt, theilweise zerfällt er bei der herrschenden Temperatur unter Bildung von Essigester, Aethylessigester, essigsaurem und äthylessigsaurem Natron. Diese beiden Salze geben mit Jodäthyl Jodnatrium und gleichfalls Essigester und Aethylessigester. 4. Natriumalkoholat zersetzt den Diäthylacetessigester zu Essigester und Diäthylessigester unter gleichzeitiger Bildung der Natriumsalze dieser beiden Säuren, welche ihrerseits durch Jodäthyl in dieselben Ester übergeführt werden.

Das Verfahren bei Acetessigestersynthesen hat durch WISLICENUS (6) eine rationellere Gestalt erhalten. Er zeigte, dass, wenn man von reinem Acetessigester ausgeht, eine weit sicherere Leitung der Vorgänge und weit ausgedehntere Anwendbarkeit der Methode ermöglicht ist. Acetessigester nimmt bei der Behandlung mit Natrium ein Atom und zwar nur ein Atom auf:



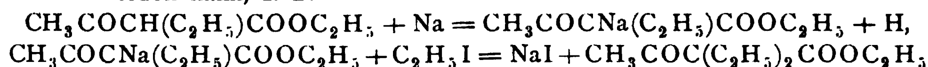
$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + Na = CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + H.$$

Das Natriumatom lässt sich leicht beim Behandeln mit Halogenverbindungen durch organische Radicale vertreten, z. B.



$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + C_2H_5I = CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5 + NaI.$$

In dem entstehenden Körper lässt sich wiederum 1 Atom Wasserstoff durch Natrium ersetzen, welches seinerseits ebenfalls gegen organische Radicale ausgetauscht werden kann, z. B.



$$CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5 + Na = CH_3COCNa(C_2H_5)COOC_2H_5 + H,$$
$$CH_3COCNa(C_2H_5)COOC_2H_5 + C_2H_5I = NaI + CH_3COC(C_2H_5)_2COOC_2H_5$$

In den letzteren Körper lässt sich Natrium nicht mehr einführen.

Man trägt 10 Grm. in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium in 65 Grm. Acetessigester, welcher mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Aethers oder besser krystallisirten Benzols verdünnt ist, in mehreren Portionen (ca. $\frac{1}{3}$ zu Anfang und nach beendeter heftiger Reaction den Rest) ein und beendet den Process durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Wendet man wesentlich mehr oder weniger Verdünnungsmittel an als das gleiche Volumen, so tritt bereits, ehe das Natrium sich gelöst hat, Abscheidung von Natriumacetessigester ein, was vermieden werden muss. Auch ist allzulanges Erwärmen nachtheilig; daher nehme man höchstens 65 Grm. Acetessigester auf einmal in Arbeit.

In der so erhaltenen noch warmen Lösung bringt man den Natriumacetessigester mit der Halogenverbindung, welche man anwenden will, zur vollständigen Umsetzung. Auf Wasserzusatz scheidet sich der einfach-organisch substituirte Acetessigester, in Aether, resp. Benzol gelöst, ab.

Nachdem er gereinigt ist, kann er in derselben Weise in den zweifach-organisch substituirten Acetessigester übergeführt werden.

In zahlreichen Fällen ist es besser, nach folgender Methode (7) zu arbeiten: Die berechnete Menge Natrium wird im zehn- bis zwölffachen Gewichte käuflich absoluten Alkohols gelöst, der Acetessigester, resp. einfach-organisch substituirte Acetessigester zugesetzt und hierauf die Halogenverbindung eingetragen. Nach event. durch Erwärmen unterstützter vollendeter Einwirkung wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, die entstandene Verbindung durch Wasser abgeschieden und gereinigt. Die Methode liefert direkt reinere Produkte und daher grössere Ausbeute als die vorher beschriebene. Sie ist nur in wenigen Fällen nicht anwendbar.

Soll in Acetessigester zweimal dasselbe Radical eingeführt werden, so kann man in der Regel ohne wesentliche Verschlechterung der Ausbeute bei Anwendung dieser Methode direkt 2 Atome Natrium und zwei Moleküle des organischen Haloids in Reaction bringen. Die alkoholische Natriumalkoholatlösung lässt sich auch, wenn auch nicht mit gleich gutem Erfolge, durch eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol ersetzen.

Von den mannigfachen Umwandlungen, welcher die Acetessigester fähig sind, mögen hier nur diejenigen Erwähnung finden, die sie bei der Behandlung mit Basen erleiden; in Betreff der übrigen sei auf das unten folgende Specielle über die Acetessigester verwiesen.

Setzt man die Acetessigester der Einwirkung starker Basen aus, so erfolgt Spaltung nach zweifacher Richtung; es bildet sich einestheils ein Keton, Kohlensäure und Alkohol, anderentheils Essigsäure, eine Säure, deren Natur von der des angewandten Esters abhängig ist, und Alkohol. Die erste dieser Spaltungsrichtungen, welche beim Acetessigester zuerst von GEUTHER, bei den substituirten Acetessigestern von FRANKLAND und DUPPA beobachtet ist, erfolgt, wenn X und Y beliebige einwerthige organische Radicale bedeuten, nach der Gleichung

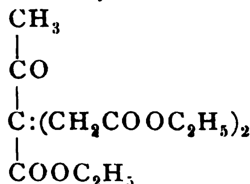
$$CH_3COCXYCOOC_2H_5 + 2KOH = CH_3COCHXY + CO_3K_2 + C_2H_5OH,$$

die zweite, zuerst von WISLICENUS constatirte nach der Gleichung:

$$CH_3COCXYCOOC_2H_5 + 2KOH = CH_3COOK + CHXYCOOK + C_2H_5OH.$$

Die Anzahl der Acetessigestermoleküle, welche eine Spaltung nach der einen oder anderen Richtung erleiden, hängt wesentlich mit der Menge und Concentration der angewandten alkalischen Lösung zusammen; auch von der Natur der Base ist sie, wenn auch nur wenig, abhängig. Soll aus einem Acetessigesterderivat hauptsächlich das Keton dargestellt werden, so kocht man mit überschüssigem Barytwasser oder sehr verdünnter Kalilauge, bezweckt man dagegen die Gewinnung der neben Essigsäure entstehenden Säure, so muss man möglichst concentrirte alkoholische Kalilauge in möglichst bedeutendem Ueberschuss anwenden (8) (9). Dabei ist jedoch auch die Natur des der Zersetzung unterworfenen Esters von wesentlichem Einfluss.

So liefert z. B. der Acettricarballylsäureester,



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C{:}(CH_2COOC_2H_5)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

bei der Spaltung durch Alkalien fast nur Essigsäure und Tricarballylsäure (9).

Der **Acetessigester** kommt im Harn von Diabetikern vor*).

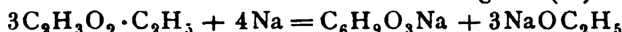
Um ihn darzustellen, verfährt man folgendermaassen:

Zu 1 Kilo reinem Essigäther, welcher sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet, werden auf einmal 100 Grm. Natrium in erbsengrossen Stücken gegeben. Sobald die Reaction nachlässt, erhitzt man auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Metalls, versetzt die noch warme Masse mit 550 Grm. 50 %iger Essigsäure und lässt erkalten. Man versetzt nun unter Umschütteln mit ca. $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, trennt die Oelschicht, destillirt nach nochmaligem Waschen derselben mit wenig Wasser auf dem Wasserbade den grössten Theil des unveränderten Essigäthers ab und fractionirt den Rest. Der nach dreimaligem Fractioniren von 175—185° siedende Antheil ist für die meisten Verwendungen genügend rein. Ausbeute im Maximum 175 Grm. Aus den unter 100° siedenden Portionen wird nach dem Waschen mit Kochsalzlösung zur Entfernung des Alkohols und Trocknen mit Chlorcalium durch Fractioniren 350—400 Grm. Essigester zurückgewonnen (10).

---

*) Solcher Harn wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. — Neuere Untersuchungen machen es sehr wahrscheinlich, dass derselbe nicht Acetessigester, sondern eine diesem Ester nahe stehende Verbindung (Acetessigsäure?) enthält. S. DEICHMÜLLER u. TOLLENS, Ann. 209, pag. 22; TOLLENS, Ann. 209, pag. 30.

Auf vollständig wasser- und alkoholfreien Essigester wirkt Natrium erst nach dem Erwärmen und ohne Wasserstoffentwickelung ein (11).



$$3C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5 + 4Na = C_6H_9O_3Na + 3NaOC_2H_5$$

Natriumacetessigäther. Natriumalkoholat.

Der Acetessigester ist eine obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 180°,8 (cor) und dem spec. Gew. 1,0256 bei 20° gegen Wasser von 4°. Er röthet Lackmus erst bei Gegenwart von Wasser, färbt sich mit neutralem Eisenchlorid dunkelviolettroth und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Er zersetzt sich mit starken Säuren, wie auch mit Wasser, bei 150° in Aceton, Alkohol und Kohlensäure (2). Mit Alkalien behandelt, liefert er neben diesen Produkten auch Essigsäure. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 230—50° zerfällt er in Essigester und Dehydracetsäure (s. unten). Diese liefert er auch, wenn man seine Dämpfe durch glühende Röhren leitet, sowie in kleiner Menge bei jeder Destillation. Bei der Oxydation mit übermangans. Kali geht er in Essigsäure und Oxalsäure (12) über, bei der Reduction mit Natriumamalgam in β — Oxybuttersäure (13). Durch Zersetzen des Additionsproduktes desselben mit Blausäure durch Salzsäure entsteht Oxybrenzweinsäure (14). Wenn man das Einwirkungsprodukt von Phosphorsuperchlorid auf Acetessigester mit Wasser behandelt, so erhält man zwei isomere Chlorcrotonsäuren, $C_4H_5ClO_2$ (15).

Natriumacetessigester, $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Essigester oder Acetessigester (1) (16).

Lässt sich durch Einwirkung von Natrium auf mit Benzol verdünnten Acetessigester darstellen (s. oben). Um ihn in grösserer Menge in kryst. Zustande zu erhalten, löst man 10 Th. Natrium in 100 Th. abs. Alkohol, versetzt mit dem gleichen Volum wasserfreien Aethers und trägt 56,5 Th. mit der gleichen Quantität trocknen Aethers verdünnten Acetessigesters ein. Setzt man sodann unter Umrühren 2 Th. Wasser zu, so fällt der Natriumacetessigester aus.

Farbloser Krystallfilz, liefert beim Erhitzen neben geringen Mengen Aceton und den Natriumsalzen hochmolekularer organischer Stoffe hauptsächlich Essigester, kohlensaures und essigsaures Salz (6).

Baryumacetessigester, $(C_6H_9O_3)_2Ba$, bildet sich als amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen des Aethers mit Barytwasser (2).

Magnesiumacetessigester, $(C_6H_9O_3)_2Mg$. Aus heissem Benzol oder Aether in bei 240° schmelzenden Blättchen krystallisirend. Man erhält die Verbindung beim Behandeln von Acetessigester mit Magnesiumamalgam oder mit schwefelsaurer Magnesia, Ammoniak und Chlorammonium (17).

Aluminiumacetessigester, $(C_6H_9O_3)_3Al$. In Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösliche, bei 76° schmelzende Nadeln. Unzersetzt flüchtig. Darst. aus Acetessigester und Kaliumaluminat.

Auch Zinkoxyd- und Bleioxyd-Kalium geben mit Acetessigester Fällungen.

Silber-, Kupfer-, Kobaltacetessigester bilden sich, wenn man ammoniakalische Lösungen der Metalle mit Acetessigester zusammenbringt. Die Silberverbindung ist unbeständig, die drei anderen können aus Benzol krystallisirt erhalten werden. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd giebt mit Acctessigester unter Erwärmen eine weisse unlösliche Masse (17). Versetzt man Natriumacetessigester mit Sublimat in Essigesterlösung, so bildet sich eine Verbindung $C_6H_8HgO_3$ als weisse, amorphe Substanz (18).

Monochloracetessigester, $CH_3COCHClCOOC_2H_5$, bildet sich, wenn man 1 Mol. Sulfurylchlorid zu 1 Mol. Acetessigester in kleinen Portionen setzt und destillirt. Siedep. 193—195°, spec. Gew. 1,19 bei 14° gegen Wasser von 17,5°. Zersetzt sich mit Alkalien unter Bildung von monochloressigsaurem Kalium (19). Wie der Acetessigester, so giebt auch der Monochloracetessigester beim

Zusammenbringen mit ammoniakalischen Kupfer-, Magnesium-, Nickel- und Kobaltlösungen Metallverbindungen. Die Kupferverbindung, $(C_6H_8ClO_3)_2Cu$, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grünen, glänzenden, vierseitigen Blättchen, die Magnesiumverbindung aus Alkohol in Nadeln (20).

Dichloracetessigester, $CH_3COCCl_2COOC_2H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Acetessigester auf 2 Mol. Sulfurylchlorid (19), sowie durch Einleiten von Chlor in gekühlten Acetessigester. Schwach ätherisch riechende, bei 205—207° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,293 bei 16° gegen Wasser von 17,5°, deren Dämpfe die Augen zu Thränen reizen. Liefert, mit verdünnter Salzsäure auf 170—80° erhitzt, bei 119—120° siedendes Dichloraceton $CHCl_2COCH_3$, mit Alkalien verseift, Dichloressigsäure (21).

Tröpfelt man Brom in die ätherische Lösung des Acetessigesters, so wird Acetessigester — Bibromid, $C_6H_{10}O_3Br_2$, eine über 100° sich zersetzende Flüssigkeit, gebildet (18). Trägt man Brom im Ueberschuss in eine Lösung des Aethers in Chloroform ein und erwärmt auf dem Wasserbade, so erhält man Bibromacetessigäther — Bibromid, $C_6H_8Br_2O_3Br_2$, eine nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,320 bei 21° gegen Wasser von 17,5° (21).

Gasförmiges, wässriges und flüssiges Ammoniak bilden mit Acetessigester ein flüssiges Produkt. Nach dem Destilliren bis 210° bleibt eine syrupartige Masse zurück, welche später krystallinisch erstarrt und eine stickstoffhaltige Säure enthält. Leitet man gasförmiges, vollständig trocknes Ammoniak in mit Eis gekühlten Acetessigester, so bildet sich direkt unter Austritt von Wasser ein krystallinisches Produkt von der Formel $C_6H_{11}O_2N$, welches zur Reinigung geschmolzen und durch Abgiessen des Flüssigen nach theilweisem Wiedererstarren als ein bei 25—28° schmelzender, in monoklinen Prismen krystallisirender Körper erhalten wird (22).

Acetessigester liefert beim Behandeln mit Anilin Diphenylharnstoff (23). Mit Orthotoluylendiamin, $C_6H_3CH_3NH_2NH_2$ (1. 3. 4), liefert er unter Wasseraustritt den Körper $CH_3C_6H_3<{NH \atop NH}>C<{CH_3 \atop CH_2}COOC_2H_5$, welcher in federartig vereinigten Nadeln krystallisirt, bei 82° schmilzt, durch Salzsäure zersetzt wird und beim Erwärmen auf 100° sich in Aethenyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3{N= \atop NH}\!\!\diagup CCH_3$, und Essigester spaltet (24).

Nitrosoacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\underset{NO}{|}}{C}HCOOC_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester.

Man löst 1 Mol. des letzteren in 1 Mol. verdünnter Kalilauge, fügt genau 1 Mol. NO_2K hinzu, säuert unter Vermeidung von Erwärmung mit Schwefelsäure an und zieht zur Entfernung des unzersetzten Acetessigesters die wieder alkalisch gemachte Lösung mit Aether aus. Nach dem Ansäuren wird nun der Nitrosokörper der Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen.

Er schmilzt bei 52—54°, krystallisirt aus Chloroform in harten, glasglänzenden Säulen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser schwieriger löslich sind. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Chloracetyl wirkt nicht auf ihn ein. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt er eine rothe Lösung.

Arbeitet man bei der Darstellung des Nitrosoacetessigesters in etwas anderer Weise, so tritt Keton-Kohlensäurespaltung ein, es bildet sich Nitrosoaceton (s. das.) (25) (26).

Azobenzolacetessigsäure, $C_6H_5 - N_2 - CH<{COCH_3 \atop COOH}$, entsteht, wenn man die Lösung von 1 Mol. Acetessigäther in 1 Mol. verdünnter Kalilauge mit einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Diazobenzol (1 Mol. Anilin, 3 Mol. verdünnte Salpetersäure, 1 Mol. Kaliumnitrit) mischt.

Macht man die Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge alkalisch, filtrirt vom ausgeschiedenen

rothen Harz ab und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht eine gelbe Fällung, welche filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Goldgelbe, atlasglänzende, verfilzte Blättchen vom Schmelzpunkt 154—55° (27).

Das Kaliumsalz der Azobenzolacetessigsäure, $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot K$, entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösung derselben mit alkoholischem Kali und bildet hellgelbe, atlasglänzende Blättchen. Das Silbersalz, $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot Ag$, das Baryum-Blei und Kupfersalz entstehen durch Fällung aus dem Kalisalz als gelbe Niederschläge. — Aus dem oben erwähnten rothen Harz, welches sich bei der Darstellung der Azosäure bildet, kann man durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle den Azobenzolacetessigester, $C_{10}H_9N_2O_3C_2H_5$ gewinnen. Gelbe Krystalle vom Schmp. 59,5°. Wird bereits durch verdünnte Kalilauge in der Kälte in azobenzolacetessigsaures Kalium übergeführt.

Para-Azotoluolacetessigsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ N_2 \end{matrix} \cdot CH < \begin{matrix} COCH_3 \\ COOH \end{matrix}$, entsteht wie die Azobenzolacetessigsäure. Orangegelbe glänzende Nadeln. Schmilzt bei 180—190° unter Zersetzung.

Para-Azotoluolacetessigester, $C_{11}H_{11}N_2O_3C_2H_5$, bildet sich neben der Säure. Gelbe Krystalle. Schmp. 74° (72).

Schwefelkohlenstoff wirkt auf Natriumacetessigester unter Bildung eines dunkelbraunen, festen Produktes, des Natriumsalzes der Thiorufinsäure, $C_{10}H_{14}S_3O_4$, ein. Es besitzt die Formel $C_{10}H_{13}S_3O_4Na$ und krystallisirt aus Wasser in ziegelfarbigen Nadeln mit grünlichem Reflex. Die Säure bildet dunkel orangerothe, perlmutterglänzende Schuppen und ist leicht zersetzlich. Beim Vermischen der Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium krystallisirt das Calciumsalz, $(C_{10}H_{13}S_3O_4)_2Ca$, allmählich in kirschrothen Nadeln aus. Mit Quecksilberchlorid-, Bleinitrat- und Zinksulfatlösung entsteht eine orangefarbige, mit Eisenchlorid eine braune, mit Silbernitrat eine dunkelrothe, mit Kupfersulfat eine schwarze Fällung (28).

Erhitzt man Acetessigester mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Bleioxyd oder Zinkoxyd im geschlossenen Rohr auf 100° und zieht die Masse mit kochendem Alkohol aus, so krystallisirt aus dem letzteren der Thiocarboacetessigester, $C_7H_8SO_3 =$



$$C = CS \begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$$, aus

Bei 152° erweichende, zwischen 156 und 162° schmelzende, strohgelbe Nadeln (28).

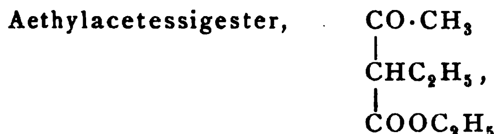
Methylacetessigester, $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriumacetessigester und Jodmethyl (29). Flüssigkeit, Siedep. 186,8° (cor.), spec. Gew. 1,009 bei 6°. Färbt sich mit Eisenchlorid blau (2). Liefert bei der Reduction α—Methyl—β—Oxybuttersäure (30). Wird durch Alkalien in Aethylmethylketon, Kohlensäure und Alkohol gespalten (4).

Salpetrige Säure wirkt je nach den Umständen unter Bildung von Nitrosomethylaceton oder Nitrosopropionsäureester auf den Ester ein (31). Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Eingiessen des Produktes in Wasser entsteht Methylchlorcrotonsäure (32) (33). Durch Zersetzen des durch Anlagerung von Blausäure an den Methylacetessigester entstehenden Cyanids mit Salzsäure erhält man Oxyadipinsäure, $CH_3C(OH)(COOH)—CH(CH_3)—COOH$ (60).

Behandelt man den Aether mit Brom und verseift das ölige Produkt mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man Tetrinsäure und Oxytetrinsäure (34).

Dimethylacetessigester $CH_3COC(CH_3)_2COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriummethylacetessigester und Jodmethyl. Siedep. 184°, spec. Gew. 0,9913 bei 16° (4). Spaltung durch Alkalien: Dimethylaceton, Isobuttersäure (35), Zersetzung des Einwirkungsproduktes von Phosphorsuperchlorid mit Wasser liefert eine Dimethylchlorcrotonsäure, $CH_2:CClC(CH_3)_2COOH$ (32).

Aethylacetessigester,



isomer mit dem vorhergehenden Ester. Darstellung: Natriumacetessigäther und Jodäthyl (7). Siedep. 198° (cor.), spec. Gew. 0,998 bei 12° (2), 0,9834 bei 16° (4). Färbt sich mit Eisenchlorid blau und ist in kaltem Wasser etwas löslicher als in warmem. Spaltung durch Alkalien: Aethylaceton, Buttersäure. Bei der Einwirkung von Natrium geht er in den, dem Natriumacetessigester ähnlichen Natriumäthylacetessigester, $CH_3COCNa(C_2H_5)COOC_2H_5$, über. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung von Natriumalkoholat.

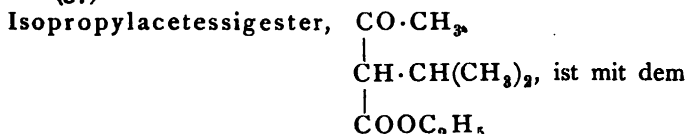
Wässriges Ammoniak erzeugt mit dem Ester zwei Verbindungen. Die eine hat die Formel $C_8H_{15}NO_2$, riecht pfeffermünzartig, ist leicht in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser, krystallisirt in monoklinen Tafeln und schmilzt bei 59,5°. Die andere in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Verbindung besitzt die Formel $C_6H_{11}NO_2$, ist geruchlos, schmilzt bei 90° und sublimirt in langen, verfilzten Nadeln.

Chlor wirkt unter Bildung von

Monochloräthylacetessigester, $CH_3COCCl(C_2H_5)COOC_2H_5$, ein. Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei etwa 215—220° liegt und welche bei 4- bis 6stündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° Monochloräthylaceton, $(C_2H_5)CHClCOCH_3$, liefert (21). Mit salpetriger Säure (s. Nitrosoacetessigester) behandelt, liefert der Aethylacetessigester Nitrosoäthylaceton, $C_2H_5 \cdot CH(NO)COCH_3$ (26) (31). Bei der Reduction mit Natriumamalgam bildet sich aus ihm α-Aethyl-β-Oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)CH(C_2H_5)COOH$ (36), und bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und nachherigem Zersetzen des Reactionsproduktes mit Wasser Aethylchlorcrotonsäure (32). Durch die aufeinander folgende Einwirkung von Brom und alkoholischem Kali entstehen aus dem Aethylacetessigester Pentinsäure und Oxypentinsäure (34).

Methyläthylacetessigester, $CH_3COC(CH_3)(C_2H_5)COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriumäthylacetessigester und Jodmethyl (29). Flüssigkeit, Siedep. 198°, spec. Gew. 0,974 bei 22° gegen Wasser von 17,5°. Eisenchlorid färbt ihn violett. Mit trockenem Natriumalkoholat destillirt liefert er Aethylmethylessigester, $CH(CH_3)(C_2H_5)COOC_2H_5$. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht α-Aethylmethyl-β-Oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)CH(CH_3)(C_2H_5)COOH$ (37).

Isopropylacetessigester,

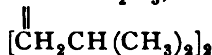


zuletzt besprochenen Aether isomer. Darstellung: Natriumacetessigester und Isopropyljodid (29). Flüssigkeit. Siedep. 201° bei einem Barometerstand von 758,4 Millim., spec. Gew. 0,98046 bei 0°. Färbt sich mit Eisenchlorid rothviolett. Durch Einwirkung von Alkalien kann man aus demselben Isopropylaceton gewinnen (5). Zersetzt man das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf den Ester mit Wasser, so erhält man Monochlorisopropylcrotonsäure (32). Propylacetessigester giebt unter diesen Umständen eine isomere gechlorte Säure. Behandelt man Isopropylacetessigester nach einander mit Brom und Kali, so erhält man Isohexinsäure und Isooxyhexinsäure (34).

Diäthylacetessigester, $CH_3COC(C_2H_5)_2COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriumäthylacetessigester und Jodäthyl oder aus Acetessigester, 2 At. Natrium in alkoholischer Lösung und 2 Mol. Jodäthyl (7). Flüssigkeit, Siedep. 212° (4) (38), spec. Gew. 0,9738 bei 20° (4). Natriumalkoholat wirkt unter Bildung von Diäthylessigester, Essigester, essigsaurem, diäthylessigsaurem und kohlensaurem Natrium auf den Ester ein. Wässrige und alkoholische Alkalilösungen zersetzen ihn in Alkohol, Kohlensäure, Diäthylaceton $(C_2H_5)_2CHCOCH_3$, Essigsäure und Diäthylessigsäure (35). Durch Reduction mit Natriumamalgam wird er in α-Diäthyl—β-Oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)C(C_2H_5)_2COOH$, übergeführt (38).

Isobutylacetessigester, $CH_3COCHCOOC_2H_5$ / $CH_2CH(CH_3)_2$, isomer mit dem zuletzt besprochenen Ester. Darstellung: Aus Natriumacetessigester und Isobutyljodid. Flüssigkeit, Siedep. 217—218°, spec. Gew. 0,951 bei 17,5° gegen Wasser von 17,5°. Durch Kochen mit Barytwasser liefert der Ester Isobutylaceton $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COCH_3$, (40) und Isobutylessigsäure, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$ (39). Durch successive Behandlung desselben mit Brom und alkoholischem Kali erhält man Isoheptinsäure und Isooxyheptinsäure neben Essigsäure, Capronsäure, Methylisobutylglycerinsäure, Glycerinsäure und Isobutylaceton (34).

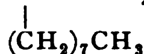
Diisobutylacetessigester, $CH_3COCCOOC_2H_5$,



$[CH_2CH(CH_3)_2]_2$

erhalten bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Essigester. Siedep. 250—53°, spec. Gew. 0,947 bei 10° (40).

Octylacetessigester, $CH_3COCHCOOC_2H_5$



$(CH_2)_7CH_3$.

Darstellung: Aus Natriumacetessigester und normal-primärem Octyljodid. Siedep. 280—82°, spec. Gew. 0,9354 bei 18,5° gegen Wasser von 17,5°. Alkalien spalten ihn unter Bildung von Octylaceton, $CH_3(CH_2)_7CH_2COCH_3$, und Octylessigsäure, $CH_3(CH_2)_7CH_2COOH$ (41).

Dioctylacetessigester, $CH_3COCCOOC_2H_5$



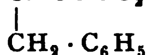
$[(CH_2)_7CH_3]_2$,

Darstellung: Aus Natriumoctylacetessigester und normal-primärem Octyljodid. Flüssigkeit, Siedep. 340—42°. Durch fractionirte Destillation bei vermindertem Luftdruck zu reinigen. Alkalien spalten den Aether unter Bildung von Dioctylaceton, $[CH_3(CH_2)_7]_2CHCOCH_3$, und Isostearinsäure $[CH_3(CH_2)_7]_2:CH—COOH$ (41).

Allylacetessigester, $CH_3COCH(C_3H_5)COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriumacetessigester und Jodallyl oder Bromallyl (29). Entsteht auch bei der Einwirkung von Zink und Jodallyl auf Acetessigester neben Diallylacetessigester (42). Siedep. 206°, spec. Gew. 0,982 bei 20° gegen Wasser von 17,5°. Eisenchlorid färbt ihn carmoisinroth. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird aus ihm Allylaceton, $CH_2:CHCH_2CH_2COCH_3$, durch mehrtägiges Erhitzen mit trocknem Natriumäthylat auf 150—160° Allylessigsäure, $CH_2:CHCH_2CH_2COOH$, Allylessigsäureäthylester und Essigsäureäthylester gebildet. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert der Allylacetessigester α-Allyl — β-Oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)CH(C_3H_5)COOH$ (42) (42a).

Diallylacetessigester, $CH_3COC:(CH_2CH:CH_2)_2COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriumallylacetessigester und Bromallyl. Bildet sich auch bei der Einwirkung von Zink und Jodallyl auf Acetessigester (44). Flüssigkeit, Siedep. 239—41°, spec. Gew. 0,948 bei 25° gegen Wasser von 17,5°. Concentrirte wässrige Kalilauge verseift ihn unter Bildung von Diallylaceton $(CH_2 = CHCH_2)_2CHCOCH_3$, und Diallylessigsäure, $(CH_2 = CHCH_2)_2CHCOOH$ (43) (42[a]).

Benzylacetessigester, $CH_3COCHCOOC_2H_5$.



Darstellung: Aus Natriumacetessigester und Benzylchlorid. Flüssigkeit. Siedep. 276°, spec. Gew. 1,036 bei 15,5° gegen Wasser von 16,5° (45). Bei mehrtägigem Erhitzen des Ester mit etwas mehr als 2 Mol. Kalihydrat in concentrirter absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade entsteht Benzylaceton, $C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$, und merkwürdigerweise Dibenzylessigsäure $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$. Beim Behandeln mit Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer Lösung geht der Benzylacetessigester in α-Benzyl — β-Oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)CH(C_6H_5CH_2)COOH$, über (46).

Methylbenzylacetessigester, $CH_3COC(CH_3)(C_6H_5CH_2)COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriumbenzylacetessigester und Jodmethyl. Flüssigkeit, Siedep. 287°, spec. Gew. 1,046 bei 23° gegen Wasser von 17,5°. Durch Einwirkung höchst concentrirter wässriger Kalilauge entstehen aus dem Ester Benzylmethylessigsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH_2}{CH_3} > CHCOOH$, und geringe Mengen von Keton (45).

Aethylbenzylacetessigester, $CH_3COC(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)COOC_2H_5$ Darstellung: Aus Natriumbenzylacetessigester und Jodäthyl. Flüssigkeit, Siedep. 295—298° (45).

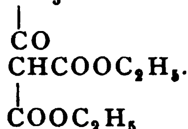
Dibenzylacetessigester, $CH_3COC(C_6H_5CH_2)_2COOC_2H_5$. Darstellung: Aus Natriumbenzylacetessigester und Benzylchlorid. Dickliche Flüssigkeit (46).

Benzoylacetessigester, $CH_3COCHCOOC_2H_5$.



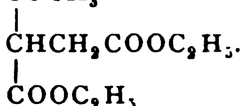
Darstellung: Aus Natriumacetessigester und Benzoylchlorid (in Benzol oder Aetherlösung). Dickliche Flüssigkeit, spec. Gew. 1,14 bei 21,5° gegen Wasser von 17,5°. Nicht unzersetzt destillirbar. Liefert beim Erhitzen auf 200—230° neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und braunen Harzen Benzoësäureäthylester. Mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge verseift, liefert der Ester Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$, Kohlensäure, Essigsäure, Benzoësäure und Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet der Benzoylacetessigester durch Wasser, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen auf 100° (47).

Acetmalonsäureester, CH_3



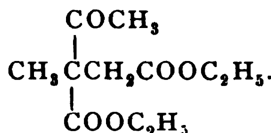
Darstellung: Aus Natriumacetessigester und Chlorkohlensäureester, $ClCOOC_2H_5$. Nur die erste der oben besprochenen Methoden zur Herstellung von Acetessigesterabkömmlingen ist für seine Darstellung anwendbar (29). Unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel vom spec. Gew. 1,080 bei 23°. Siedep. 238—40° (48).

Acetsuccinsäureester,



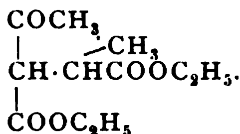
Darstellung: Aus Natriumacetessigester und Monochloressigester (29). Flüssigkeit. Siedep. 254—256°, spec. Gew. 1,079 bei 21° gegen Wasser von 17,5°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Nimmt Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf und wird bei der Reduction in die entsprechende Oxysäure übergeführt. Mit concentrirter alkoholischer Kalilauge zersetzt sich der Ester der Hauptsache nach in Bernsteinsäure und Essigsäure, mit Barytwasser in β-Acetopropionsäure (59) (Lävulinsäure), $CH_3COCH_2CH_2COOH$, Kohlensäure und Alkohol (58).

α-Methylacetsuccinsäureester,



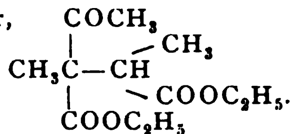
Darstellung: Aus Natriummethylacetessigester und Chloressigester oder besser aus Natriumacetsuccinsäureester und Jodmethyl (52). Bei 263° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,067. Liefert beim Verseifen mit conc. alkoholischer Kalilösung Brenzweinsäure, $CH_3CH(COOH)CH_2COOH$ (51). Beim Zersetzen desselben mit Barytwasser entsteht neben wenig der letztgenannten Säure β-Acetbuttersäure, $CH_3CH(CH_3CO)CH_2COOH$. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhält man die gleiche Säure neben dem Ester derselben (52).

β-Methylacetsuccinsäureester,



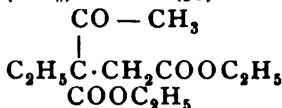
Darstellung: Aus Natriumacetessigester und α-Brompropionsäureester (29). Man reinigt das Produkt am besten durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck. Flüssigkeit, Siedep. 258°, spec. Gew, 1,061 bei 27° gegen Wasser von 17,5°. Beim Verseifen mit conc. Kalilauge liefert er Brenzweinsäure, $CH_3CH(COOH)CH_2COOH$ (56). Bei der Zersetzung mit 8 %igem Barytwasser entsteht neben dieser Säure β-Acetoisobuttersäure, $CH_3COCH_2CH(CH_3)COOH$. Diese bildet sich auch neben ihrem Ester und zwar in grösserer Menge beim Kochen mit Salzsäure (57).

α-β-Dimethylacetsuccinsäureester,



Darstellung: Aus Natrium-β-Methylaccetsuccinsäureester und Jodmethyl. Flüssigkeit, Siedep. 270—272°, spec. Gew. 1,057 bei 27° gegen Wässer von 17,5°. Beim Zersetzten mit conc. alkoholischer Kalilösung liefert der Ester Dimethylbernsteinsäure, $CH_3CH(COOH)CH(CH_3)COOH$ (53).

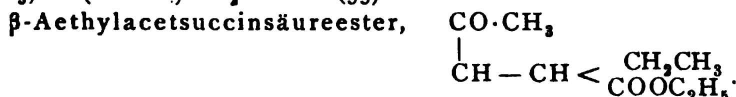
α-Aethylacetsuccinsäureester,



Darstellung: Aus Natriumacetsuccinsäureester und Jodäthyl oder aus Natriumäthylacetessigester und Monochloressigester (29). Flüssigkeit. Siedep. 263—65°.

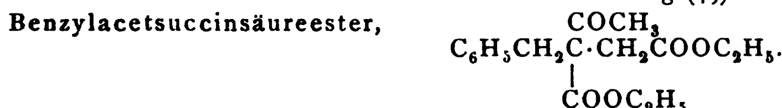
Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf ihn ein, selbst beim Erwärmen des Metalls mit dem Ester bleibt es längere Zeit unverändert. Conc. alkoholische Kalilösung zersetzt den Ester unter Bildung von Aethylbernsteinsäure, $(C_2H_5)CH(COOH)CH_2COOH$ (55)

β-Aethylacetsuccinsäureester,



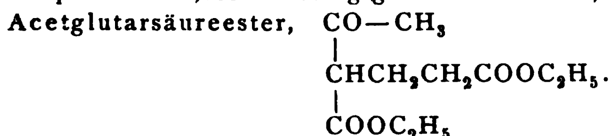
Darstellung: Aus Natriumacetessigester und α-Brombuttersäureester. Siedep. 262°. Löst Natrium unter stürmischer Wasserstoffentwickelung (49).

Benzylacetsuccinsäureester,



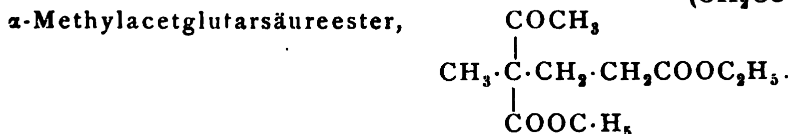
Darstellung: Aus Natriumacetsuccinsäureester und Benzylchlorid. Siedep. 310°. Spec. Gew. 1,088 bei 15° gegen Wasser von 16,5° (45).

Acetglutarsäureester,



Darstellung: Aus Natriumacetessigester und β-Jodpropionsäureester. Siedep. 271—272°, spec. Gew. 1,0505 bei 14,1° gegen Wasser von 17,5°. Beim Verseifen des Esters mit conc. alkoholischer Kalilauge bildet sich Glutarsäure, $CH\begin{cases}CH_2COOH\\CH_2COOH.\end{cases}$ (50).

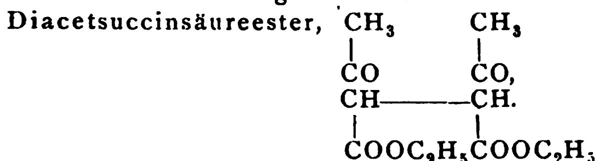
α-Methylacetglutarsäureester,



Darstellung: Aus Natriummethylacetessigester und β-Jodpropionsäureester. Bei 280—281° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,043 bei 20° gegen Wasser von 17,5°. Liefert bei der Spaltung durch conc. alkoholische Kalilösung α-Methylglutarsäure, $CH_3CH(COOH)CH_2CH_2COOH$ (54).

Ausserdem sind analog den oben besprochenen eine Reihe anderer Synthesen mit Hülfe des Acetessigesters ausgeführt worden, ohne dass man die zunächst entstehenden Acetverbindungen isolirt oder doch vollständig gereinigt hat.

Diacetsuccinsäureester,



entsteht, wenn man in Benzol oder Aether gelösten Natriumacetessigester mit der dem Natrium äquivalenten Menge Jod versetzt (61).

Zu seiner Darstellung verfährt man am besten in folgender Weise: Trockner Natriumacetessigester (s. oben) wird mit reinem Aether zu einem dünnen Brei angerührt und in kleinen Portionen mit einer gesättigten ätherischen Lösung der dem Natrium äquivalenten Menge Jod versetzt. Sodann wird vom entstandenen Jodnatrium abfiltrirt und die Lösung durch Schütteln mit Quecksilber oder staubförmigem Silber von nicht verbrauchtem Jod befreit. Destillirt man nun den Aether grösstentheils ab, lässt den Rest freiwillig verdunsten und wäscht die sich ausscheidenden Krystalle mit etwas Aether ab, so erhält man direkt reinen Diacetsuccinsäureester.

Er krystallisirt aus Aether in glänzenden Tafeln und Blättchen, welche bei 78° schmelzen.

Kocht man denselben mit verdünnter Schwefelsäure (20 Grm. Diacetsuccinsäureester, 150 Grm. einer zehnfach verdünnten Schwefelsäure) bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, so geht, wenn man hierauf mit den Wasserdämpfen destillirt, mit diesen neben Aethylalkohol ein Oel über, während im Destillationsgefäss beim Erkalten ein in kaltem Wasser wenig lösliches festes Produkt auskrystallisirt. Das letztere ist ein Gemenge von einem in Blättchen krystallisirenden, bei 81—82° schmelzenden und einem bei 230—231° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Körper. Diese können durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und fractionirtes Fällen, wobei der niedrig schmelzende Körper zuerst ausfällt, von einander getrennt werden. Der bei 130—131° schmelzende Körper besitzt die Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ einer

Carbopyrotritarsäure. Diese ist in heissem Wasser, in Alkohol und Aether reichlich, dagegen in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie wird beim Kochen mit conc. Kalilauge nicht zersetzt. Durch schmelzendes Aetzkali erleidet sie Spaltung in Bernsteinsäure und Essigsäure ($C_8H_8O_5 + 4KOH = C_4H_4O_4K_2 + 2C_2H_3O_2K + H_2O$), durch Destillation für sich in Pyrotritarsäure und Kohlensäure $C_8H_8O_5 = CO_2 + C_7H_8O_3$.

Carbopyrotritarsaures Natrium, $C_8H_7O_5Na$. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden, dünnen Prismen, welche Krystallwasser enthalten.

Carbopyrotritarsaure Silber, $C_8H_7O_5Ag$. In Wasser schwer löslich; kyrstallisirt daraus in mikroskopischen Nädelchen. Erhitzt man das Silbersalz mit Jodäthyl mehrere Stunden auf 100°, so bildet sich der

Carbopyrotritarsäure-Aethylester, $C_8H_7O_5(C_2H_5)$, welcher aus Aether in bei 81° schmelzenden seideglänzenden Blättchen krystallisirt. Er ist mit dem oben erwähnten bei 81—82° schmelzenden Körper identisch. In der That ist der letzere nur ein intermediäres Produkt zwischen Diacetbernsteinsäureester und Carbopyrotritarsäure, denn er verwandelt sich bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in diese Säure. Seine Bildung geht nach der Gleichung vor sich:



$$C_{12}H_{18}O_6 = C_2H_5OH + C_{10}H_{12}O_5$$

Diacetsuccinsäureester — Alkohol — Carbopyrotritarsäureester.

Der Ester der Carbopyrotritarsäure ist in Alkohol, Aether und Benzol seicht, in kaltem Wasser so gut wie gar nicht, in siedendem etwas löslich. Er reagirt nicht sauer, wird aber von verdünnter Natronlauge in der Kälte leicht aufgenommen und durch Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung wieder unverändert ausgeschieden. Ebenso verhält er sich gegen kohlensaures Natron.

Wie sich aus der Formel der Salze und des Aethylesters ergiebt, ist die Carbopyrotritarsäure einbasisch. Kocht man dieselbe aber mit etwas weniger als 2 Mol. Natronhydrat in concentrirter Lösung, so fällt salpetersaures Silber ein Silbersalz, welches etwas mehr Metall enthält, als der Formel des Silbersalzes einer durch Wasseraddition gebildeten zweibasischen Säure, $C_8H_8Ag_2O_6$ entsprechen würde. Verdünnte Kalilösungen, sowie concentrirte bei gew. Temperatur bewirken diese Verwandlung nicht. Es ist daher wahrscheinlich, dass durch das Kochen der Carbopyrotritarsäure mit conc. Kalilauge eine intramolekulare esterartige Bindung gesprengt wurde und der Carbopyrotritarsäure eine Formel $HO\cdot CO(C_6H_7O)\left\langle \begin{array}{c} CO \\ | \\ O \end{array} \right.$ zuzuschreiben ist.

Das oben erwähnte mit den Wasserdämpfen flüchtige, ölige Produkt der Zersetzung des Diacetsuccinsäureesters mit Schwefelsäure ist Pyrotritarsäure-Aethylester (62). (S. den Artikel Weinsäure).

Metaoxyuvitinsäure, $C_9H_8O_5$, stellt man aus einem Gemenge von Natriumalkoholat und Natriumacetessigester, am besten aus dem rohen Einwirkungsprodukt von Natrium auf überschüssigen Essigester durch Behandeln mit Chloroform dar.

Hat man letzteres nach und nach eingetragen und die Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt, so kocht man so lange vorsichtig mit einem Ueberschuss von Natronlauge, bis eine Probe auf Säurezusatz kein Oel mehr fallen lässt. Die Metaoxyuvitinsäure wird mit Salzsäure gefällt, aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in ihr Baryumsalz verwandelt und dieses durch Krystallisation vollständig gereinigt. Die Ausbeute an Säure ist an Gewicht der Hälfte des angewandten Natriums gleich (63).

Wenn man Chloroform auf Natriumacetessigäther allein einwirken lässt, so wird Metaoxyuvitinsäure nicht gebildet; die Gegenwart von einem Natriumalkoholat (Natriumäthylat, Natriumamylat) ist erforderlich (65). Dagegen entsteht diese Säure gleichfalls, wenn man statt des Chloroforms Chloral, Trichloressigäther oder Tetrachlorkohlenstoff mit einem Gemenge von Natriumacetessigäther und Natriumalkoholat in Reaction bringt.

Die Metaoxyuvitinsäure ist in kaltem Wasser schwer in heissem leichter löslich, löslicher noch in Alkohol und Aether. Sie giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette, mit Eisenoxydulsalzen eine röthliche Färbung. Chlor und Brom wirken auf in Trichloressigsäure gelöste Oxyuvitinsäure verharzend ein (66). Erhitzt man die Säure für sich, so tritt gegen 290° gleichzeitig Erweichen, theilweise Sublimation, Bräunung und Kresolgeruch auf. Rauchende Salpetersäure, zumal, wenn sie mit Schwefelsäure gemengt wird, verwandelt die Oxyuvitinsäure in ein bei 106° schmelzendes Trinitrokresol (66). Durch Erhitzen ihres Baryumsalzes mit Aetzbaryt oder Kalk geht sie in Metakresol über. Bei der Oxydation liefert sie nur Hydrooxybenzoësäure (s. unten).

Kaliumsalz, $C_9H_6K_2O_5 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. Bräunt sich an der Luft.

Baryumsalz, $C_9H_6BaO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Nimmt leicht eine gelbliche Färbung an, $\frac{2}{3}$ des Krystallwassers entweicht bei 125°, der Rest bei 150°. In Wasser und Alkohol löslich.

Calciumsalz, $C_9H_6CaO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch.

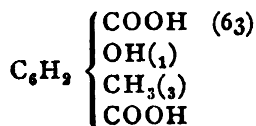
Silbersalz, $C_9H_6Ag_2O_5$. Käsiger, nach längerem Stehen schleimig werdender Niederschlag. In Wasser nicht völlig unlöslich.

Kupfersalz, $C_9H_6CuO_5$. Amorph. In Wasser schwer löslich, grünlich-gelb bis grünlich-grau.

In einer verdünnten Lösung des Baryumsalzes erzeugt Bleinitrat einen weissen, Eisenchlorid einen braunvioletten Niederschlag; dagegen geben Quecksilberchlorid und Chlorzink keine Niederschläge (63). — Wenn man das trockene Silbersalz mit völlig entwässertem Aether und Jodmethyl auf 100° erhitzt, so bildet sich der

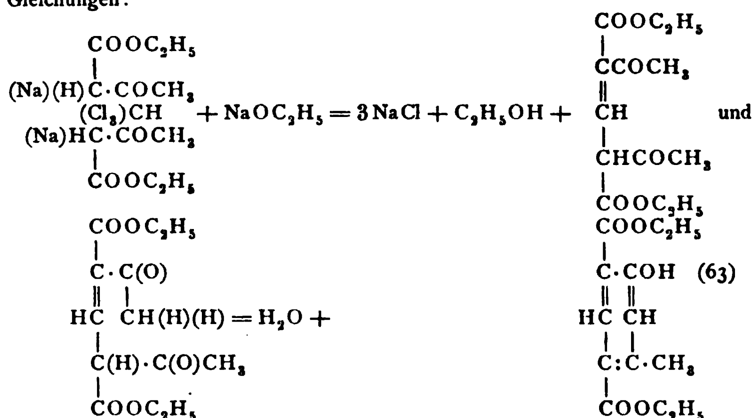
Metaoxyuvitinsäure — Methyläther. Trapezförmige Tafeln, die, ohne einen eigentlichen Siedepunkt zu haben, zwischen 200 und 300° sublimiren und vor der Sublimation bei 108°, nachher bei 105° schmelzen. Jede Spur Wasser bildet aus dem Aether die Säure zurück (64). —

Die Metaoxyuvitinsäure ist demnach zweibasisch. Eine Constitutionsformel, welche dieser Eigenschaft, sowie derjenigen, leicht in Metakresol überzugehen Ausdruck verleiht, ist die folgende:



$$C_6H_2 \begin{cases} COOH \; (6_3) \\ OH(_1) \\ CH_3(_3) \\ COOH \end{cases}$$

Ihre Bildung aus Natriumacetessigester, Natrium-Aethylat und Chloroform erklärt sich nach folgenden Gleichungen:



Kocht man die Chloride, welche entstehen, wenn man Metaoxyuvitinsäure mit Phosphorpentachlorid bei 180° behandelt mit Wasser, so bildet sich in kleiner Menge eine Anhydrometaoxyuvitinsäure $\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)(OH)(COOH)CO \\ C_6H_2(CH_3)(OH)(COOH)CO \end{matrix} > O$.

Sie bildet dem Caffëin ähnliche, farblose Nadeln (64).

Behandelt man die Metaoxyuvitinsäure mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Chlor in wässriger oder alkoholischer Lösung, mit verdünnter Salpetersäure (66) oder mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so erhält man eine

Hydrooxybenzoësäure, $C_7H_8O_3$. Diese Säure bildet sich auch bei der Oxydation der Oxyuvitinsäure mit concentrirter Salpetersäure neben einem Nitroprodukt.

Die beste Ausbeute (10 ⅟₀ der angewandten Oxyuvitinsäure) erhält man, wenn man die Metaoxyuvitinsäure, welche man in kohlensaurem Natron gelöst hat, zu einer Lösung von übermangansaurem Kalium (etwas mehr als die zur Oxydation der CH_3 Gruppe berechnete Menge, gelöst in 40 bis 60 Th. Wasser) giebt. Die Hydrooxybenzoësäure kann durch Salzsäure oder Schwefelsäure, nicht aber durch Essigsäure gefällt werden. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Dünne Nadeln, Schmp. 274,5° (cor.). Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in Benzoësäure über:



$$C_7H_8O_3 = H_2O + C_7H_6O_2.$$

Hydrooxybenzoësaures Calcium, $(C_7H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. Gefärbte kleine Nadeln. Verliert sein Krystallwasser bei 160°.

Hydrooxybenzoësaures Silber, $C_7H_7O_3Ag$. Durch Fällung aus dem Kalksalz erhalten, nicht ganz unlöslich in Wasser (67).

Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, ist ein von GEUTHER (2) entdecktes, unter dem Einfluss höherer Temperatur sich bildendes Zersetzungsprodukt des Acetessigesters. Bei jeder Destillation des letzteren bilden sich kleine Mengen.

Um die Säure darzustellen, leitet man am besten Acetessigester durch mit Bimsteinstücken gefüllte eiserne Röhren, welche bis auf eine eben unterhalb der dunklen Rothgluth liegende Temperatur erhitzt sind. Zur Reinigung wird die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 23,5 ⅟₀ des angewandten Esters an reiner Dehydracetsäure (68).

Nadel- oder tafelförmige, dem rhombischen System angehörende Krystalle, Schmp. 108,5—109°, Siedep. 269,6° (cor.). In etwa 1000 Th. Wasser von 6° löslich, reichlicher in heissem Wasser, sowie in heissem Alkohol und in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe, im conc. Zustande eine orangerothe Farbenreaction. Gegen heisse concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure

zeigt die Dehydracetsäure grosse Beständigkeit. Dagegen wird sie durch Alkalien leicht in Essigsäure, Aceton und Kohlensäure zersetzt. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie zum grössten Theile, wenn man sie mit Baryt- oder Kalkwasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160° erhitzt. In sehr kleiner Menge entsteht dabei eine in Wasser lösliche, krystallisirbare, süss schmeckende Substanz, welche mit Eisenchlorid eine violettrothe, mit Ammoniak und Luft eine schwach violette Farbe giebt (68). Mit Zink und Salzsäure behandelt liefert die Dehydracetsäure eine bei 187° schmelzende, wasserstoffreichere Säure (69).

Dehydracetsaures Natrium, $C_8H_7NaO_4 + 2H_2O$. Lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Dehydracetsaures Baryum, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — Dehydracetsaures Calcium, $(C_8H_7O_4)_2Ca$. Rhombische Säulen. — In der Lösung des Barytsalzes erzeugen essigs. Zink, essigs. Kupfer, salpeters. Silber krystallinische Niederschläge (2).

Der Methylester, $(C_8H_7O_4)CH_3$, bildet vierseitige bei 91° schmelzende Prismen, der Aethylester $(C_8H_7O_4)C_2H_5$, schmilzt bei 91,6°. —

Das Chlorid, $C_8H_6O_2Cl_2$, bildet sich, wenn man in die heisse Lösung von Dehydracetsäure in Phosphoroxychlorid 2 Mol. Phosphorpentachlorid einträgt.

Die Masse wird in Wasser gegossen und dem ausgeschiedenen Harz die färbenden Körper durch verdünnte Natronlauge entzogen.

Das Chlorid krystallisirt aus Alkohol in röthlich gefärbten Nadeln, welche bei 101° schmelzen. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, mit den Wasserdämpfen flüchtig und wird bei 200° von Wasser wieder in Dehydracetsäure zurückverwandelt.

Das Amid, $C_8H_7O_3 \cdot NH_2$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aethylester, sowie beim Eindampfen der Säure mit wässrigem Ammoniak. Schmp. 208,5°. In Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Sublimirbar.

Dehydracetanilid, $C_8H_7O_3 \cdot NHC_6H_5$, durch Erwärmen von Dehydracetsäure mit überschüssigem Anilin dargestellt, bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 115°.

Monochlordehydracetsäure, $C_8H_7ClO_4$, erhält man durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der Dehydracetsäure in Chloroform. Ausbeute schlechte Nadeln. Schmp. 93°.

Monobromdehydracetsäure, $C_8H_7BrO_4$, dargestellt durch Erwärmen von Brom mit Dehydracetsäure in Chloroformlösung, bildet gelbliche Krystallkörner vom Schmp. 134° (69).

Während Natrium auf Essigsäure-Benzylester (s. dens.) in wesentlich anderer Weise als auf den Aethylester einwirkt, erhält man bei der Reaction von Natrium auf die Essigester der Fettalkohole, wie beim Essigsäureäthylester, die Acetessigester dieser Alkohole. So liefert z. B. unter diesen Umständen der Essigsäuremethylester

Acetessigsäuremethylester (Methyldiacetsäure), $CH_3COCH_2COO CH_3$. Farblose Flüssigkeit von dumpfem, obstartigem Geruch. Siedep. 169—70°, spec. Gew. 1,037 bei 9°. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkel kirschrothe, bei grosser Verdünnung rosenrothe Färbung. In Wasser etwas löslich und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei der Destillation, wie der Aethylester in kleinen Mengen unter Bildung von Dehydracetsäure. Beim Erhitzen mit starken Säuren oder Basen bildet sich Aceton, Methylalkohol und Kohlensäure. Ebenso zersetzt sich allmählich an feuchter Luft, rascher beim Erhitzen in wässriger Lösung der

Natriumacetessigsäuremethylester, $CH_3COCHNaCOOCH_3$, welcher

in dem Einwirkungsprodukt von Natrium auf Essigsäuremethylester im Wesentlichen neben Natriummethylat enthalten ist.

Die Natriumverbindung ist schwer in reinem, leichter in alkoholhaltigem Aether löslich. Die Kupferverbindung, $(CH_3COCHCOOCH_3)_2Cu$, dargestellt durch Versetzen der mit Hülfe von Barytwasser erhaltenen Lösung der Baryumverbindung mit essigsaurem Kupfer, bildet blassgrüne, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Der Methylacetessigsäuremethylester, $CH_3COCH(CH_3)COOCH_3$, welcher sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumacetessigsäuremethylester bei 170° bildet, ist eine bei 177,4° siedende Flüssigkeit, besitzt das spec. Gew. 1,020 bei 9° und färbt sich mit Eisenchlorid violettroth. Der

Aethylacetessigsäuremethylester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOCH_3$, entsteht ebenso bei Anwendung von Jodäthyl statt des Jodmethyls. Er bildet eine bei 189,7° (cor.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,995 bei 14°. Er färbt sich mit Eisenchlorid violettroth.

In Berührung mit conc. wässrigem Ammoniak liefert es eine harzartige Verbindung von der Formel $C_7H_{13}NO_2$ und eine in Nadeln krystallisirende, dem Acetamid ähnlich riechende von der Formel $C_5H_9NO_2$ (2), welche bei 82—83° schmilzt (70).

Acetessigsäureisobutylester, $CH_3COCH_2COOCH_2CH(CH_3)_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureisobutylester. Schwach nach Fenchel riechende bei 202—206° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,979 bei 0°, 0,932 bei 23°. Zersetzt sich bei der Destillation in kleinen Mengen unter Bildung von Dehydracetsäure. Seine Natriumverbindung liefert, mit Natriumisobutylat gemengt, bei der Einwirkung von Chloral Metaoxyuvitinsäure (s. oben). Behandelt man den Essigsäureisamylester mit Natrium, so bildet sich der

Acetessigsäureisamylester, $CH_3COCH_2COOC_5H_{11}$. An den Geruch von Essigsäureamylester erinnernde, bei 223° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,954 bei 10° gegen Wasser von 17,5°. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung (71). Behandelt man den Ester mit Chlor, so erhält man den

Dichloracetessigsäureisamylester, $CH_3COCCl_2COOC_5H_{11}$ (21). Lässt man Natrium auf den Ester in Benzollösung einwirken und behandelt dann mit Jodäthyl, so entsteht der

Aethylacetessigsäureisamylester, $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_5H_{11}$. Angenehm riechende, bei 233—36° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,937 bei 26° gegen Wasser von 17,5°. Er giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (71) und liefert bei der Behandlung mit Chlor den

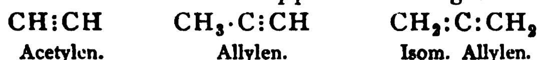
Monochloräthylacetessigsäureisamylester, $CH_3COCCl(C_2H_5)\cdot COOC_5H_{11}$ (21).

RÜGHEIMER.

Acetylene*). Als Acetylene bezeichnet man eine Reihe von homologen Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}, welche 4 Atome

*) 1) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3), 57, pag. 82. 2) WÖHLER, Ann. 124, pag. 220. 3) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (4), 13, pag. 143. 4) FITTIG, Zeit. f. Chem. 2, pag. 127. 5) KEKULÉ, Ann. 113, pag. 79. 6) SABANEJEFF, Ann. 178, pag. 111. 7) RIETH, Zeit f. Chem. 3, pag. 598. 8) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 365. 9) ZEISEL, Ann. 191, pag. 368. 10) BLOCHMANN. Ann. 173, pag. 174. 11) ZEISEL, Ann. 191, pag. 374. 12) SABANEJEFF, Ann. 178, pag. 118. 13) WALLACH, Ann. 203, pag. 88. 14) REBOUL, Ann. 124, pag. 267. 15) AARLAND, Jour. pract. Chem. (2), 7, pag. 142. 16) SCHROHE, Ber. 8, pag. 367. 17) HARTENSTEIN, Journ. pr. Chem. (2), 7, pag. 310. 18) BRUYLANTS, Ber. 8, pag. 412. 19) ALMEDINGEN, Ber. 14, pag. 2073. 20) LINNEMANN, Ann. 140, pag. 180. 21) SOROKIN, Ber. 14, pag. 256. 22) LIPPMANN, Ber. 12, pag. 69. 23) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 31, 482. 24) REBOUL, Ann. Chem. 131, 238 u. 143, pag. 372. 25) HOFMANN, Ber. 14, 659.

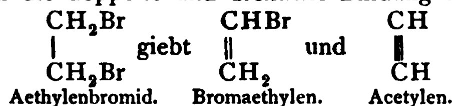
Wasserstoff weniger enthalten als die Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und die durch direkte Bindung von 4 Affinitäten befähigt sind in Grenzverbindungen überzugehen. Ihrer Structur nach können sie entweder eine dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome oder zweimal eine doppelte Bindung enthalten:



Acetylen. Allylen. Isom. Allylen.

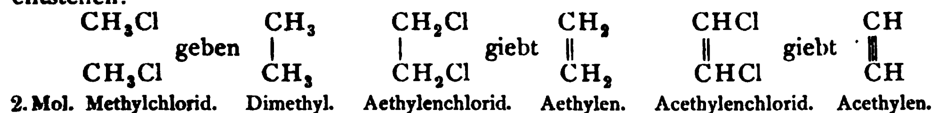
Nur die Körper der ersteren Structur, mit der Gruppe C:CH, welche man als wahre Acetylene bezeichnen kann, besitzen die Fähigkeit mit Kupfer und Silber Verbindungen einzugehen, in denen der Wasserstoff dieser Gruppe durch Metalle vertreten ist.

Die Bildungsweisen der Acetylenkohlenwasserstoffe sind denen der Alkylene ganz ähnlich. Man gewinnt sie aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ und $C_nH_{2n}X_2$ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung, wobei 1 und 2 Moleküle Halogenwasserstoff abgespaltet werden und die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome in die doppelte und dreifache Bindung übergeführt wird:



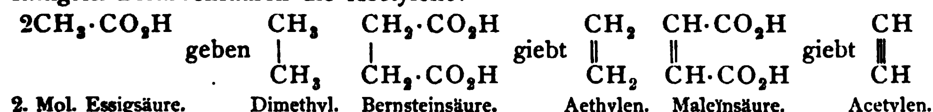
Aethylenbromid. Bromaethylen. Acetylen.

Ferner können sie aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n-2}X_2$ (in denen die Halogene an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind) bei der Einwirkung von metallischem Natrium durch Entziehung der zwei Halogenatome gebildet werden, — ähnlich wie aus den Alkylenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ die Alkylene und aus den Alkylverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ die Dialkyle oder Aethane entstehen:



2. Mol. Methylchlorid. Dimethyl. Aethylenchlorid. Aethylen. Acethylenchlorid. Acethylen.

In ganz analoger Weise entstehen bei der Electrolyse der Alkalisalze aus den Monocarbonsäuren (den Fettsäuren), durch Abspaltung der Carboxylgruppe die Dialkyle (Aethane), aus den Dicarbonsäuren die Alkylene, und aus ungesättigten Dicarbonsäuren die Acetylene:



2. Mol. Essigsäure. Dimethyl. Bernsteinsäure. Aethylen. Maleïnsäure. Acetylen.

Als ungesättigte Verbindungen zweiten Grades sind die Acetylene befähigt direkt 4 Affinitäten zu binden. Sie vereinigen sich daher mit 1 und mit 2 Mol. der Halogenwasserstoffe und der Halogene; so bildet Acetylen die Verbindungen $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$. Durch Schwefelsäure werden sie gelöst, unter Bildung von Aetherschwefelsäuren und von Condensationsprodukten. Durch nascirenden Wasserstoff können sie in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} übergeführt werden. Besonders charakteristisch für die wahren Acetylene (mit der Atomgruppe ≡CH) ist ihre Fähigheit durch ammoniakalische Silberoxyd- und Kupferoxydulsalzlösungen absorbirt zu werden, indem krystallinische, explosive Metallverbindungen gefällt werden, aus denen durch Mineralsäuren wieder die Acetylene freigemacht werden. Aehnlich anderen ungesättigten Verbindungen besitzen die Acetylene die Fähigkeit, sich durch Kohlenstoffbindung mehrerer Moleküle zu condensiren, wobei häufig Körper gebildet werden, die zur Benzolklasse gehören. So entsteht aus Acetylen C_2H_2 in der Rothgluth Benzol C_6H_6, aus Allylen C_3H_4 bei der Ein-

wirkung von Schwefelsäure Mesitylen C_9H_{12} (i. e. Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$, aus Crotonylen C_4H_6 Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18} = C_6(CH_3)_6$.

1. Acetylen $C_2H_2 = CH\!:\!CH$, das niedrigste Glied der Reihe, wurde aus seinen Metallverbindungen zuerst von BERTHELOT 1859 in reinem Zustande abgeschieden und benannt (1). Es entsteht aus verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Aethylen, Methan etc., beim Leiten ihrer Dämpfe durch eine rothglühende Röhre, oder bei der Einwirkung des Inductionsfunkens; ferner bei deren unvollständigen Verbrennung, namentlich wenn man die Leuchtgasflamme im BUNSEN'schen Brenner zurückschlagen lässt. Es findet sich im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es verursacht. Synthetisch entsteht es aus Kohlenstoffcalcium (erhalten durch Glühen von Zinkcalcium mit Kohle) beim Zersetzen mit Wasser (WÖHLER) (2) und durch direkte Vereinigung von Kohle mit Wasserstoff, wenn man zwischen zwei Kohlenelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre einen elektrischen Flammenbogen erzeugt (BERTHELOT) (3). Ferner entsteht es aus Chloroform $CHCl_3$ beim Leiten der Dämpfe über glühendes Kupfer, oder bei der Einwirkung von Natrium (4). Bemerkenswerth ist ferner seine Bildung bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung der Alkalisalze von Fumarsäure und Maleïnsäure: $C_2H_2(CO_2K)_2 = C_2H_2 + 2CO_2 + 2K$ (5). Zur Darstellung von Acetylen erhitzt man Aethylenbromid mit conc. alkoholischer Kalilösung (6) ($C_2H_4Br_2 + 2KOH = C_2H_2 + 2KBr + 2H_2O$), oder man lässt Leuchtgas im BUNSEN'schen Brenner mit zurückgeschlagener Flamme brennen (7) (Apparat von BERTHELOT (8) und von JUNGFLEISCH) (23) und aspirirt die austretenden Gase durch eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat- oder Kupferchlorür. Aus den gefällten Metallverbindungen scheidet man durch Kochen mit conc. Salzsäure wieder das Acetylen ab (9).

Das Acetylen ist ein penetrant riechendes Gas, das sich bei $+1°$ unter dem Druck von 48 Atmosphären verflüssigt. Seine Gasdichte beträgt 0,91 (Luft = 1) oder 13 (H = 1), entsprechend der Molekularformel C_2H_2. In Wasser ist es nur wenig löslich (im gleichen Volum), etwas leichter in Alkohol und Aether. Es brennt mit stark russender Flamme. Leitet man Acetylen in ammoniakalische Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung, so werden die Verbindungen $C_2H_2 \cdot Cu_2O$ und $C_2H_2 \cdot Ag_2O$ gefällt (10), deren Constitution wahrscheinlich den Formeln $C_2HCu \cdot CuOH$ und $C_2HAg \cdot AgOH$ entspricht. Erstere ist rothbraun, letztere weiss; beide explodiren beim Erhitzen sehr heftig. Aus der ammoniak. Lösung von Silberchlorid wird ein voluminöser weisser Niederschlag $C_2HAg \cdot AgCl$ gefällt. Leitet man Acetylen über erhitzten Kalium und Natrium, so entstehen unter Entwicklung von Wasserstoff die Verbindungen C_2HK und C_2HNa, welche durch Wasser heftig zersetzt werden.

Durch conc. Schwefelsäure wird Acetylen langsam absorbirt, indem wahrscheinlich eine Sulfosäure gebildet wird (11); kocht man die Lösung mit Wasser so entstehen Aethylaldehyd und Crotonaldehyd. Durch alkalische Chamäleonlösung wird Acetylen zu Oxalsäure, durch Chromsäurelösung zu Essigsäure oxydirt. Mit Wasserstoff vereinigt es sich bei Gegenwart von Platinschwarz zu Aethan C_2H_6. Lässt man durch ein Gemenge von Acetylen mit Stickstoff elektrische Funken schlagen so entsteht Cyanwasserstoff: $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$. In der Rothglühhitze condensirt sich Acetylen zu Benzol C_6H_6, Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$ etc.

Durch Chlorgas wird Acetylen unter Verpuffung zersetzt. Mit erwärmtem Antimonchlorid vereinigt sich Acetylen zu der in Blättchen krystallisirenden Ver-

bindung $SbCl_5 \cdot C_2H_2$, welche beim Destilliren in $SbCl_3$ und symmetrisches Dichloraethylen $C_2H_2Cl_2 = CHCl:CHCl$ zerfällt, das bei 55° siedet. Mit Brom bildet Acetylen die Verbindungen $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$; erstere siedet bei 106—109°, letztere bei 137°. Leitet man Acetylen in alkoholische Jodlösung, so entsteht ein festes und ein flüssiges Acetylenjodid $C_2H_2J_2$ (12); ersteres krystallisirt in Nadeln, die bei 73° schmelzen.

Substitutionsprodukte. Chloracetylen $CH:CCl$ ist aus Dichloracrylsäure $C_3H_2Cl_2O_2$ (aus Chloralid) beim Erhitzen mit Barytwasser erhalten worden (13). Bromacetylen $CH:CBr$ entsteht aus Acetylenbromid $C_2H_2Br_2$ und aus Monobromaethylenbromid $CHBr_2 \cdot CH_2Br$ beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (14). Beide Körper sind Gase, die sich an der Luft entzünden, leicht explodiren und mit Kupfer und Silber Verbindungen bilden.

2. Allylen C_3H_4 existirt in zwei isomeren Formen.

1. Gew. Allylen $CH_3 \cdot C:CH$, Methylacetylen, entsteht aus Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, und aus Chlor- und Brompropylen C_3H_5Br mittelst alkoholischer Kalilösung; ferner aus Dichloracetonchlorid $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$ (aus Aceton) bei der Einwirkung von Natrium. Bemerkenswerth ist ferner seine Bildung bei der Elektrolyse der Alkalisalze der Citraconsäure und Mesaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$ (15). Es bildet ein dem Acetylen ähnlich riechendes Gas. Seine Kupferverbindung ist grünlich gelb gefärbt, die Silberverbindung C_3H_3Ag ist weiss. Mit Brom verbindet es sich zu den flüssigen Bromiden $C_3H_4Br_2$ und $C_3H_4Br_4$. Mit den Halogenwasserstoffsäuren vereinigt es sich zu Verbindungen der Form $CH_3 \cdot CX_2 \cdot CH_3$ (Derivaten des Acetons). In conc. Schwefelsäure löst sich das Allylen leicht auf; destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Aceton und Mesitylen C_9H_{12} d. h. Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ (16).
2. Symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$, welches mit Kupfer und Silber keine Verbindungen eingeht, entsteht bei der Elektrolyse von itaconsaurem Kalium $C_3H_4(CO_2K)_2$ und bei der Einwirkung von Natrium auf Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ (aus Dichlorhydrin) (17). Es bildet ein schwach riechendes Gas, das sich mit Brom zu einem Tetrabromide $C_3H_4Br_4$ vereinigt, welches in Blättchen krystallisirt und bei 195° schmilzt.

3. Crotonylene C_4H_6 oder Butine. Von den 4 möglichen Isomeren sind zwei näher bekannt.

1. α-Crotonylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C:CH$, Aethylacetylen, entsteht aus dem Chloride $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ (aus Aethylmethylketon und PCl_5) mittelst alkoholischer Kalilauge (18) und bildet eine gegen 18° siedende Flüssigkeit von acetylenartigem Geruch. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen weissen, mit Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag.
2. β-Crotonylen $CH_3 \cdot C:C \cdot CH_3$, Dimethylacetylen, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf β-Butylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ (aus β-Butylen $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$) und bildet eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 18° siedet. Schüttelt man es bei gew. Temperatur mit Schwefelsäure (mit $\frac{1}{3}$ Volum Wasser verdünnt), so condensirt es sich zu dem bei 167° schmelzenden Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18} = C_6(CH_3)_6$ (19).

Die höheren Acetylene werden als Valerylene C_5H_8, Hexoylene C_6H_{10}, oder als Pentine, Hexine etc. bezeichnet. Unter ihnen seien erwähnt:

α-Valerylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C:CH$, Propylacetylen, aus dem Chloride des Propylmethylacetons $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_3$ erhalten, siedet bei 48—49° und giebt

mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen, mit Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag. Isopropylacetylen $(CH_3)_2CH\cdot C:CH$, aus Isoamylaldehyd $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHO$ mittelst des Chlorides erhalten, siedet bei 28—29° und bildet mit Kupfer und Silber Verbindungen.

β-Valerylen, C_5H_6. Aus Amylenbromid und alkoholischem Kali durch Erhitzen auf 160° (24). Bei 42° siedende Flüssigkeit, welche durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung nicht gefällt wird. Davon wahrscheinlich verschieden ist das Piperylen, C_5H_8 (25), welches durch Destillation des Dimethylpiperidinhydroxyd gewonnen wurde, mit dem β-Valerylen aber den gleichen Siedepunkt und die Unfähigkeit Kupferverbindungen zu liefern theilt.

Diallyl $C_6H_{10} = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ entsteht aus Allyljodid $CH_2:CH\cdot CH_2J$ beim Erhitzen mit Natrium oder Silber, und durch Destillation von Allylquecksilberjodid $C_3H_5\cdot HgJ$ (20). Es bildet eine rettigartig riechende Flüssigkeit, die bei 58—59° siedet; sp. Gew. 0,687 bei 17°. Giebt, seiner Constitution entsprechend, mit Kupfer und Silber keine Verbindungen. Mit Chromsäure- oder Chamäleonlösung oxydirt, bildet es durch Abspaltung der Gruppen CH_2 Bernsteinsäure (21). Mit Brom verbindet es sich zu dem Tetrabromide $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, welches bei 63° schmilzt und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Dipropargyl $CH:C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:CH$, eine Diacetylenverbindung bildet (s. Propargylverbindungen).

Cetylen $C_{16}H_{30}$, aus Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$ durch alkoholisches Kali entstehend, siedet bei 280—285°, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 25° Eikosylen $C_{20}H_{38}$ ist aus Braunkohlenparaffin durch Erhitzen mit PCl_5 und Destillation der zunächst entstehenden Chloride $C_{20}H_{40}Cl_2$ und $C_{20}H_{39}Cl$ erhalten worden (22), und bildet eine bei 314—315° siedende Flüssigkeit von spec. Gewicht 0,818 bei 24°. V. v. Richter.

Acridin*), $C_{12}H_9N$. Das Acridin, ein basischer Körper, findet sich in geringer Menge im Rohanthracen aus Steinkohlentheeröl (1) und kann leicht an der grünen Fluorescenz erkannt werden, mit welcher es sich in verdünnter Schwefelsäure löst (2). Versetzt man die schwefelsaure Lösung mit Kaliumbichromat, so wird das chromsaure Salz des Acridins als brauner Niederschlag gefällt, aus dem durch Ammoniak das freie Acridin abgeschieden werden kann. Das reine Acridin ist farblos, gewöhnlich aber, namentlich in grösseren Krystallen, bräunlichgelb gefärbt. In heissem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol, Aether, Schwefelwasserstoff etc. Die verdünnten Lösungen sind in reflectirtem Licht schön blau gefärbt. Es krystallisirt in rhombischen Prismen (aus Wasser in Blättchen), schmilzt bei 107°, sublimirt gegen 100° und destillirt über 360°. Besitzt einen chinolinartigen Geruch und reizt in Dampfform oder als Staub stark zum Niesen und Husten. Es reagirt schwach alkalisch und bildet mit Säuren krystallinische Salze, deren Lösungen im durchgehenden Licht farblos, im reflectirten Licht aber schön blau erscheinen.

Durch Chromsäurelösung wird Acridin kaum verändert, durch Chamäleonlösung aber zu Acridinsäure $C_{11}H_7NO_4$ oxydirt (3), welche beim Erhitzen mit Kalkhydrat in Chinolin C_9H_7N und $2CO_2$ zerfällt. Die Acridinsäure ist daher eine Chinolindicarbonsäure $C_9H_5N(CO_2H)_2$ und das Acridin ein Derivat des Chinolins, nach der Formel $C_9H_5N(C_3H_4)$. Die drei Atome Kohlenstoff der

*) 1) Graebe u. Caro, Ann. 158, pag. 265. 2) Anschütz u. Schultz, Ann. 195, pag. 33. 3) Graebe u. Caro, Ber. 13, pag. 99. 4) Graebe, Ber. 12, pag. 1416.

Seitengruppe bilden wahrscheinlich mit dem Chinolinkern einen geschlossenen Benzolring (3) und scheint dem Acridin eine dem Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$ analoge Constitution zuzukommen, dem es auch sonst sehr ähnlich ist (4). V. v. RICHTER.

Aepfelsäure*) (Vogelbeersäure, Spiersäure), $\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$, eine drei-

*) 1) LIEBIG, Ann. 5, pag. 141, 26, pag. 166. 2) PIRIA, Ann. 68, pag. 348. 3) DESSAIGNES, Ann. 117, pag. 134. 4) KEKULÉ, Ann. 117, pag. 120, 130, pag. 24. 5) WERIGO u. TANATAR, Ann. 174, pag. 367. 6) LOYDL, Ann. 192, pag. 80. 7) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 30, pag. 147. 8) BISCHOFF, Ber. 13, pag. 2163. 9) LIEBIG, Ann. 38, pag. 259. 10) LIEBIG, GMELIN, Handb. d. org. Chemie, Aufl. 4, Bd. 2, pag. 341 2. 11) PELOUZE, Das. 12) DESSAIGNES, Das., Suppl. 2, pag. 885. 13) MARKOWNIKOFF, Ann. 182, pag. 351. 14) PASTEUR, Jahresber. 1851, pag. 391. 15) WEITH, Ber. 10, pag. 1744. 16) DESSAIGNES, Jahresber. 1857, pag. 308. 17) RIEKHER, GMELIN, Handb. d. org. Chem., Aufl. 4, Bd. 2, pag. 342. 18) DESSAIGNES, Das. Suppl. 2, pag. 885. 19) PÉAN DE ST. GILLES, Das. 20) LIEBIG, Ann. 113, pag. 14. 21) VAUQUELIN, GMELIN, Handb. d. org. Chem., Aufl. 4, Bd. 2, pag. 342. 22) KEKULÉ, Ann. 130, pag. 21. 23) R. SCHMITT, Ann. 114, pag. 106. 24) DESSAIGNES, Ann. 70, pag. 102. 25) LIEBIG, Das. 70, pag. 104. 26) FITZ, Ber. 11, pag. 1896, 12, pag. 481. 27) PERKIN u. DUPPA, Ann. 112, pag. 24. 28) BOURGOIN, Jahresber. 1867, pag. 385. 29) G. H. SCHNEIDER, Ann. 207, pag. 257. 30) BREMER, Ber. 13, pag. 351. 31) Ders., Ber. 8, pag. 1594. 32) HAGEN, Ann. 38, pag. 257. 33) DEMONDESIR, Ann. 80, pag. 301. 34) ANDREONI, Ber. 13, pag. 1394. 35) BREUNLIN, Ann. 91, pag. 323. 36) HENRY, Ber. 3, pag. 532. 37) WISLICENUS, Ann. 129, pag. 179. 38) PASTEUR, Jahresber. 1853, pag. 411. 39) ANSCHÜTZ, Ber. 14, pag. 2791. 40) PERKIN, Ber. 14, pag. 2540. 41) PASTEUR, GMELIN's Handbuch, Suppl. II., 888. Jahresbericht 1851, pag. 391; s. auch Ann. 174, pag. 371. 42) KEKULÉ, Ann., Suppl. 1, pag. 360. 43) SCHMÖGER, Journ. prakt. Chem. [2] 14, pag. 81, 19, pag. 168. 44) TANATAR, Ber. 13, pag. 159. 45) BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 87. 46) Ders., Das. 14, pag. 148. 47) KÄMMERER, Jour. f. prakt. Chem. [1], 88, pag. 321, Ann. 139, pag. 257. 48) KEKULÉ, Ann., Suppl. 1, pag. 134. 49) Ders., Ann., Suppl. 2, pag. 93. 50) DORN, Ann. 188, pag. 91. 51) KEKULÉ, Ann. 131, pag. 87. 52) Ders., Ann. 130, pag. 22. 53) MESSEL, Ann. 157, pag. 22. 54) SWARTS, Jahresber. 1868, pag. 292. 55) LIMPRICHT, Ann. 165, pag. 290. 56) MÜHLHÄUSER, Ann. 101, pag. 176. 57) CARIUS, Ber. 4, pag. 928. 58) PELOUZE, Ann. 11, pag. 263. 59) DORN, Ann. 188, pag. 87. 60) CARIUS, Ann. 142, pag. 153. 61) KEKULÉ, Ann. 131, pag. 85. 62) Ders., Ann., Suppl. 1, pag. 133. 63) Ders., Ann. Suppl. 2, pag. 110. 64) Ders., Ann., Suppl. 1, pag. 131. 65) DORN, Ann. 188, pag. 88. 66) CREDNER, Jahresber. 1870, pag. 733. 67) KEKULÉ u. ANSCHÜTZ, Ber. 13, pag. 2150. 68) DESSAIGNES, Jahresber. 1850, pag. 375. 69) WINCKLER, GMELIN, Aufl. IV, 2, pag. 200. 70) RIECKHER, Ann. 49, pag. 35. 71) DELFFS, Jahresb. 1850, pag. 372. 72) DESSAIGNES, Jahresber. 1850, pag. 375, 414, 1857, pag. 309; WOLFF, Ann. 75, pag. 293; PASTEUR, Jahresber. 1851, pag. 392. 73) R. OTTO, Ann. 127, pag. 178. 74) ANSCHÜTZ, Ber. 12, pag. 2280. 75) HAGEN, Ann. 38, pag. 274. 76) PERKIN u. DUPPA. Ann. 112, pag. 24. 77) HENRY, Ber. 3, pag. 707. 78) LAUBENHEIMER, Ann. 164, pag. 294. 79) KEKULÉ, Ann., Suppl. 2, pag. 85. 80) WALLACH u. KAMENSKI, Ber. 14, pag. 170. 81) KEKULÉ, Ann. 130, pag. 1, Suppl. 2, pag. 90. 82) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 1881. 83) PETRI, Ann. 195, pag. 56. 84) BANDROWSKI, Ber. 12, pag. 344. 85) KIESELINSKI. 86) BOURGOIN, Ber. 6, pag. 971. 87) TANATAR, Ber. 12, pag. 1563. 88) STRECKER u. MESSEL, Jahresber. 1870, pag. 732. 89) KEKULÉ, Ann. 131, pag. 87. 90) Ders., Ann., Suppl. 1, pag. 129. 91) PETRI, Ann. 195, pag. 66. 92) TANATAR, Ber. 13, pag. 1383. 93) DESSAIGNES, Jahresber. 1850, pag. 375. 94) BÜCHNER, Ann. 49, pag. 57. 95) KEKULÉ, Ann. Suppl. 2, pag. 87. 96) Ders., Ann., Suppl. 1, pag. 364. 97) CARIUS, Ann. 149, pag. 264. 98) BOURGOIN, Bull. soc. chim. 19, pag. 482. 99) KEKULÉ, Ann. Suppl. 1, pag. 368, 2, pag. 88. 100) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 1884. 101) LIMPRICHT u. DELBRÜCK, Ann. 165, pag. 293. 102) HILL, Ber. 13, pag. 734. 103) BOURGOIN, Bull. soc. chim. 22, pag. 443. 104) PERKIN u. DUPPA, Ann. 115, pag. 105. 105) PERKIN, Ann. 129, pag. 373. 106) HENRY, Ann. 156, pag. 177. 107) CLAUS, Ann. 191, pag. 80. 108) CLAUS u. VÖLLER, Ber. 14, pag. 150.

atomige, zweibasische Säure, wurde zuerst von SCHEELE im Jahre 1785 aus den sauren Aepfeln dargestellt. Sie wurde später namentlich von LIEBIG (1) eingehender untersucht, der auch ihre Zusammensetzung richtig ermittelte.

Die Aepfelsäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. So findet sie sich z. B. ausser in den Aepfeln in den meisten anderen Früchten, in Hollunderbeeren, in den Beeren des Sauerdorns, in den Blättern der Esche, im Birkensaft, im Tabak, im Hauslauch, in den Knollen der Kartoffeln, in Spargelwurzeln u. s. w. Die Aepfelsäure bildet sich bei der Zersetzung von Asparagin oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure (2), neben Bernsteinsäure beim Erhitzen von Weinsäure mit Zweifachjodphosphor und Wasser (3), wenn man Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd behandelt (4); ferner neben Fumarsäure beim Behandeln des Dichlorpropionsäureäther, $CH_2ClCHClCOOC_2H_5$, oder des daraus entstehenden Chloracrylsäureäthers mit Cyankalium (2 Mol.) in wässriger oder schwach alkoholischer Lösung und Zersetzen des Produktes mit Kalihydrat (5). Aepfelsäure erhält man ferner, wenn man 1 Th. Fumarsäure mit 4 Th. Natronhydrat und 40 Th. Wasser 100 Stunden im Wasserbade erwärmt (6), oder wenn man Fumarsäure mit viel Wasser auf 150° (7) oder mit überschüssiger Salzsäure 140 Stunden auf 100° erhitzt (16), sowie wenn man den gechlorten Aethenyltricarbonsäureäther, $CH_2(COOC_2H_5)\cdot CCl(COOC_2H_5)_2$, mit Kalilauge verseift (2).

Die natürliche Aepfelsäure stellt man zweckmässig aus unreifen Vogelbeeren (reife enthalten keine Aepfelsäure) dar.

Durch Versetzen des ausgepressten, aufgekochten und filtrirten Saftes derselben mit Kalkmilch bis zur schwach sauren Reaction und mehrstündiges Kochen fällt neutraler apfelsaurer Kalk als sandiges Pulver aus. Derselbe wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in erwärmte verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure und 10 Th. Wasser) bis zur Sättigung eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt saurer äpfelsaurer Kalk aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Man fällt sodann aus der Lösung dieses Salzes mit essigsaurem Blei das Bleisalz, welches man durch Schwefelwasserstoff zerlegt (9).

Die auf diese Weise erhaltene Aepfelsäure krystallisirt in büschelförmig oder kugelförmig vereinigten, an feuchter Luft zerfliesslichen Nadeln. Sie ist sehr leicht in Wasser und in Weingeist löslich. Sie schmilzt bei 100°, bei 120—130° findet bereits Zerfall unter Bildung von Fumarsäure und Wasser statt (10), erhöht man die Temperatur auf 150°, so werden noch fast ausschliesslich diese Produkte gebildet. Dagegen zerfällt die Aepfelsäure bei 175—180° in Wasser und ungefähr gleiche Theile Fumarsäure und Maleïninsäure, während bei 200° grössere Mengen der letzteren Säure gebildet werden (11). Auch durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (12), durch Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 160° (13) oder mit Wasser auf 180° wird die Aepfelsäure in Fumarsäure übergeführt (7). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kalksalz der Aepfelsäure bildet sich Fumarylchlorid (27). Erhitzt man sie gelinde mit conc. Schwefelsäure, so bildet sich Kohlenoxydgas und Essigsäure (10), während beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aldehyd gebildet werden (15). Durch behutsames Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat wird die Aepfelsäure in Essigsäure und Oxalsäure (17) übergeführt. Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure (21), saures chromsaures Kali in wässriger Lösung zu Malonsäure (18), übermangansaures Kali in schwefelsaurer verdünnter Lösung zu Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser (19). Beim Destilliren mit Braunstein und Wasser entsteht Aldehyd (20). Mit Bromwasserstoffsäure in grossem Ueberschuss auf 100° erhitzt, geht die Aepfelsäure in Fumarsäure, mit dem gleichen

Volumen gesättigter Säure unter denselben Umständen in Monobrombernsteinsäure über (22). Jodwasserstoffsäure reducirt sie zu Bernsteinsäure (23). Durch Gährung des Kalksalzes der Aepfelsäure beim Stehen an der Luft (24), sowie bei der durch Bierhefe oder faulenden Käse (25) eingeleiteten Gährung dieses Salzes bildet sich Bernsteinsäure neben Essigsäure und Kohlensäure. Diese Richtung der Gährung wird auch durch eine gewisse Art Spaltpilze hervorgerufen, andere Arten veranlassen das Entstehen von Propionsäure, andere das von Buttersäure (26). Bei der Electrolyse der Aepfelsäure entsteht Kohlensäure, Aldehyd, wenig Kohlenoxyd und wenig Essigsäure (28).

Die gewöhnliche Aepfelsäure (welche in den Vogelbeeren und der Mehrzahl der oben genannten Pflanzen und vielen anderen enthalten ist) ist sowohl in freiem Zustande als in Form ihrer Salze optisch activ. Verdünnte wässrige Lösungen der Säure drehen die Polarisationsebene nach links, mit Zunahme der Concentration nimmt die specifische Rotation ab und geht endlich durch den Nullpunkt in eine zunehmende Rechtsdrehung über. Die Interpolationsformel $(\alpha)_D = 5{,}891 - 0{,}08959\,q$ giebt die Grösse der specifischen Drehung bei 20°, wenn q die Menge Wasser bedeutet, welche in 100 Gewichtstheilen der betr. Aepfelsäurelösung enthalten ist. Daher besitzt die Säure selbst, welche man früher linksdrehend zu nennen pflegte, in wasserfreiem Zustande eine Rechtsdrehung von $(\alpha)_D = 5{,}89°$. Aehnlich wie die wässrigen Lösungen der Säure verhalten sich auch diejenigen der Salze gegen polarisirtes Licht.

Auch die aus optisch activen Substanzen künstlich dargestellte Aepfelsäure, wie z. B. die aus optisch activem Asparagin, aus activer Weinsteinsäure gewonnene, zeigt sich optisch activ. Die aus sogen. rechtsdrehender Weinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff bereitete zeigt gleiches Drehungsvermögen wie die Aepfelsäure aus den Vogelbeeren, aber in entgegengesetzter Richtung (31). Aus Traubensäure erhält man eine inactive Aepfelsäure, welche sich mit Hülfe der Cinchoninsalze in eine links- und eine rechtsdrehende spalten lässt (30). Die aus inactiven Körpern dargestellten Aepfelsäuren sind optisch inactiv und unterscheiden sich auch in mancher andern Hinsicht von der gewöhnlichen Aepfelsäure. Aber auch unter sich zeigen sie ein bisher unaufgeklärt gebliebenes verschiedenes Verhalten. So schmilzt die aus inactiver Asparaginsäure oder durch Erhitzen von optisch activem saurem äpfelsaurem Ammoniak dargestellte inactive Aepfelsäure bei 133° und geht bei 150° unter Wasserabgabe, wie gewöhnliche in Fumarsäure und Maleïnsäure über (14). Mit dieser Säure identisch ist, den Salzen nach zu urtheilen, auch die aus β-Dichlorpropionsäure dargestellte Aepfelsäure (5). Sie krystallisirt leichter als die active und zerfliesst an feuchter Luft nicht. — Die aus Fumarsäure durch Einwirkung von Natronhydrat erhaltene Aepfelsäure ist zerfliesslich, jedoch weniger leicht als gewöhnliche, schmilzt bei 132—136° und zersetzt sich bei 200° zu Fumarsäure, ohne eine Spur von Maleïnsäure zu bilden (6). Die Aepfelsäure aus Brombernsteinsäure ist nicht zerfliesslich, krystallisirt leichter als gewöhnliche und schmilzt bei 112—115° (4). — Auch in mancher anderen Hinsicht unterscheiden sich nach den bis jetzt vorliegenden Angaben diese Säuren von einander.

Gewöhnliche Aepfelsäure.

Die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich. Von anderen Salzen seien die folgenden erwähnt:

Saures Ammoniaksalz, $C_4H_5O_5 \cdot NH_4$, Rhombische Säulen. Nicht in Alkohol löslich. Spec. Gew. 1,55 gegen Wasser von 12,5°. Löst sich in 36,1 Th. Wasser von 15,7°. Krystalli-

sirt aus Wasser oder aus Salpetersäure meist in holoëdrischen Formen, hemiëdrische treten auf, wenn die Lösung von den bei anfangendem Schmelzen entstehenden Zersetzungsprodukten enthält.

Baryumsalz, $C_4H_4O_5Ba + H_2O$. Krystallinische, sehr leicht lösliche Schuppen. Verliert sein Krystallwasser zur Hälfte bei 30°, vollständig bei 100°. Kocht man die Lösung, so fällt es wasserfrei nieder.

Strontiumsalz, $C_4H_4O_5Sr + 1\frac{1}{2}H_2O$, Krystallwarzen. Verliert bei 100° den dritten Theil seines Krystallwassers.

Neutrales Calciumsalz, $C_4H_4O_5Ca$. Wird krystallwasserfrei erhalten durch Sättigen einer Aepfelsäurelösung mit Kalkwasser oder Kreide. Körniges, in Wasser fast unlösliches Pulver. $C_4H_4O_5Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ entsteht, wenn saurer äpfels. Kalk mit kohlens. Kali, Natron oder Ammoniak gesättigt und bei gelinder Wärme abgedampft wird. Harte, glänzende Krystalle, welche bei 100° $\frac{1}{2}$ Mol., bei 150° ihr Wasser vollständig verlieren.

Saures Calciumsalz, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$, krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in mässig erwärmter, verdünnter Salpetersäure in rhombischen Octaëdern. Verwandelt sich bei 100° in eine zähe, fadenziehende Masse.

Neutrales Magnesiumsalz, $C_4H_4O_5 \cdot Mg + 5H_2O$. Leicht verwitternde Krystalle. Verliert bei 100° 4 Mol. Krystallwasser.

Saures Magnesiumsalz, $(C_4H_5O_5)_2 \cdot Mg + 3H_2O$. Schöne, flache Säulen. Verliert bei 100° 2 Mol. H_2O und schmilzt bei höherer Temperatur.

Neutrales Zinksalz, $C_4H_4O_5Zu + 3H_2O$, entsteht, wenn man eine Aepfelsäurelösung bei einer Temperatur, welche unter 30° liegt, mit kohlens. Zink behandelt. Kleine glänzende Krystalle, welche ihr Wasser bei 100° verlieren. Sättigt man Aepfelsäure in der Wärme mit kohlens. Zink, so scheidet sich ein basisches Salz ab, nach dessen Entfernung man aus der Lösung ein anderes Salz mit 3 Mol. H_2O erhält, welches bei 100° sein Wasser nicht vollständig abgiebt.

Saures Zinksalz, $(C_4H_5O_5)_2Zu + 2H_2O$.

Saures Kupfersalz, $(C_4H_5O_5)_2Cu + 2H_2O$, entsteht beim Abdampfen der Lösung bei 30—40°. Verliert sein Wasser bei 100°.

Silbersalz, $C_4H_4O_5Ag_2$. Durch Fällung erhalten weisser, körniger Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (1) (32).

Bleisalz, $C_4H_4O_5Pb + 3H_2O$. Die kalte wässrige Lösung der Säure fällt aus Bleizucker voluminöse Flocken, welche krystallinisch werden. Sie sind in Wasser schwer löslich, schmelzen unter kochendem Wasser und krystallisiren aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, in vierseitigen Säulen oder silberglänzenden Blättchen. Das krystallisirte Salz verliert sein Wasser langsam bei 100°. Durch Fällen von Bleiessig mit neutralem oder saurem äpfelsaurem Ammoniak entstehen Niederschläge von basischen Bleisalzen, welche je nach den Umständen verschiedene Zusammensetzung haben.

Die äpfelsauren Salze verwandeln sich bei 250—300° in fumarsaure Salze (32).

Aepfelsäuremethylester, $C_2H_3(OH)(COOCH_3)_2$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in methylalkoholische Lösung von Aepelsäure. Flüssig. Optisch activ. Bei gew. Druck nicht destillirbar.

Aepfelsäureäthylester (33), $C_2H_3(OH)(COOC_2H_5)_2$, entsteht wie die vorige Verbindung aus Aepfelsäure und Aethylalkohol und ist durch fractionirte Destillation im Vacuum zu reinigen. Siedep. 128—31° bei 15 Millim. Druck (34). In Wasser löslich. Optisch activ. Trägt man in die ätherische Lösung dieses Aethers (1 Mol.) Natrium (1 At.) ein und behandelt die so entstehende, vom Aether befreite Natriumverbindung mit Jodäthyl, so erhält man den

Aethyläpfelsäureäthylester, $C_2H_3(OC_2H_5)(COOC_2H_5)_2$. Durch fractionirte Destillation im Vacuum zu reinigen. Siedep. 118—20° bei 15 Millim. Druck (34).

Isamyläpfelsäure (35), $C_2H_3(OH)(COOC_5H_{11})COOH$ bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol. Aepfelsäure mit 1 Mol. Gährungsamylalkohol auf 120° als weiche krystallinische Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das Kalksalz $[C_2H_4O(COOC_5H_{11})COO]_2Ca + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in blättrigen Krystallen, das Ammoniaksalz, $C_2H_4O(COOC_2H_5)COONH_4$, aus verdünntem Alkohol in diamantglänzenden Nadeln.

Salpetersäure-Aepfelsäureäthylester (36), $C_2H_3(ONO_2)(COOC_2H_5)_2$, wird durch Lösen von Aepfelsäureäther in einem Gemisch von conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure

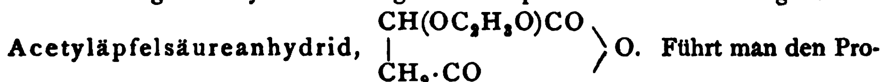
dargestellt. Durch Eingiessen der Lösung in Wasser wird er abgeschieden. Dickflüssiges Oel vom spec. Gew. 1,2024 bei 16°, welches bei — 10° noch nicht erstarrt.

Essigsäure-Aepfelsäureäthylester (37), $C_2H_3(O \cdot C_2H_3O)(COOC_2H_5)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäureäther. In Alkohol und Aether, nicht in kaltem Wasser lösliches, unter 729 Millim. Druck bei 265,7° (cor.) siedendes Oel.

Malaminsäureester (38), $C_2H_3(OH)(CONH_2)COOC_2H_5$, scheidet sich aus mit trockenem Ammoniakgas gesättigtem Aepfelsäureäther als strahlig-krystallinische Masse aus. Behandelt man diese Verbindung mit alkoholischem Ammoniak, so bildet sich das mit Asparagin isomere

Malamid (33) (38), $C_2H_3(OH)(CONH_2)_2$, welches auch aus Aepfelsäureäther direkt durch längere Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei gew. Temperatur entsteht. Malamid krystallisirt aus Wasser in rechtwinkeligen Prismen. Seine Lösungen sind optisch activ.

Ueberschüssiges Acetylchlorid reagirt mit Aepfelsäure unter Bildung von



Acetyläpfelsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH(OC_2H_3O)CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \Big\rangle O$. Führt man den Process auf dem Wasserbade zu Ende und fractionirt im Vacuum, so erhält man diese Verbindung als eine unter 14 Millim. Druck bei 160—62° siedende syrupöse Flüssigkeit, welche zu einer bei 53—54° schmelzenden, krystallinischen Masse erstarrt. Sie zerfliesst an feuchter Luft unter Bildung von Acetyläpfelsäure und liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid

Monobromäpfelsäure (42). Das saure Natriumsalz dieser Säure, $C_4H_4BrO_5Na$, bildet sich beim Kochen der wässrigen Lösung von bibrombernsteinsaurem Natrium. Es krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. Beim Neutralisiren seiner Lösung geht es in monobromaleïnsaures Natrium, beim Eintragen von Kalkwasser in seine kochende Lösung in inactiv-weinsauren Kalk über. Versetzt man dieselbe mit Bleizucker, so fällt monobromäpfelsaures Blei, $C_4H_3BrO_5Pb$, aus. Das Bleisalz ist selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich, kann aber aus heisser Bleizuckerlösung umkrystallisirt werden.

Die aus diesen Salzen durch Salzsäure, resp. Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure ist anscheinend nicht Bromäpfelsäure, sondern Monobrommaleïnsäure.

Thioäpfelsäure, $C_2H_3(SH)(COOH)_2$, bildet sich, wenn man 1 Mol. Monobrombernsteinsäure mit 2 Mol. Schwefelkalium in concentrirter Lösung auf 110° oder besser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Undeutlich krystallinische, an der Luft zerfliessliche, stark saure Substanz Sie bräunt sich bereits bei 100° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Wird durch Oxydation mit Salpetersäure in Bernsteinsulfosäure übergeführt.

Thioäpfelsaures Baryum, $C_4H_4SO_4 \cdot Ba$. Flockige Fällung. In Wasser wenig löslich.

Thioäpfelsaures Blei. Beim Erhitzen mit Wasser zusammensinternder Niederschlag.

Thioäpfelsaures Silber, $C_4H_4SO_4Ag_2$. In Essigsäure und in Ammoniak löslicher Niederschlag. Schwärzt sich beim Erwärmen und am Licht.

Die Aepfelsäure, $\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, kann man sich aus der Bernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, entstanden denken durch den Eintritt eines Hydroxyls an die Stelle eines Wasserstoffatoms; Isomere leiten sich in derselben Weise von der Isobernsteinsäure, $CH_3CH{:}\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$, ab. Von solchen Abkömmlingen der Isobernsteinsäure sind drei beschrieben. Diesen Isoäpfelsäuren würde, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, ihrer Entstehung nach die gleiche Structurformel $CH_3C(OH)(COOH)_2$ zukommen. Doch weichen die bis jetzt vorliegen-

den Angaben über diese Säuren so wesentlich von einander ab, dass es dahingestellt bleiben muss, ob dieselben identisch sind oder nicht.

Isoäpfelsäure aus Monobromisobernsteinsäure. Das lösliche Silbersalz dieser Säure entsteht durch gelindes Erwärmen einer Lösung von Monobromisobernsteinsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd. Aus dem Silbersalz wird die Säure durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, zur Reinigung in das Bleisalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff entbleit. Die Isoäpfelsäure krystallisirt aus Wasser in anscheinend monoklinen Krystallen, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt (nicht ganz rein) bei ca. 100° und beginnt bereits bei dieser Temperatur, sich zu zersetzen. Bei längerem Erhitzen auf 160° zerfällt sie vollständig unter Bildung von Aethylidenmilchsäure und Kohlensäure.

Isoäpfelsaures Blei, $C_4H_4PbO_5$, welches beim Fällen der Säure mit essigsaurem Blei als amorpher Niederschlag entsteht, ist in überschüssiger Bleizuckerlösung nicht löslich, sondern bildet damit basisches Salz, und schmilzt nicht beim Erhitzen mit Wasser. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich wieder amorph aus.

Silbersalz, $C_4H_4O_5Ag_2$. Flockiger Niederschlag, der sich bei gew. Temperatur langsam, rasch bei 60° in mikroskopische Nadeln verwandelt. Gegen Licht und Wärme sehr empfindlich (43).

Isoäpfelsäure aus α-Bibrompropionsäure. Diese wird mit 3 Mol. Kalihydrat in conc. wässriger Lösung gekocht und allmählich eine wässrige Lösung von 2 Mol. Cyankalium zugesetzt. Nach dem Ansäuren entzieht Aether der Flüssigkeit Isoäpfelsäure und Maleïnsäure. Diese wird durch Ausfällen mit essigsaurem Baryum aus der entfärbten wässrigen Lösung beider entfernt.

Die so erhaltene Isoäpfelsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 100° und zersetzt sich bei 160° unter Bildung von Kohlensäure, ohne Milchsäure zu bilden. Das

Bleisalz, $C_4H_4PbO_5$, schmilzt nicht unter Wasser und ist in Bleizuckerlösung unlöslich. Das Silbersalz, $C_4H_4Ag_2O_5$, ist ziemlich löslich in Wasser. Das Baryum- und das Calciumsalz sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich (44).

Isoäpfelsäure aus Brenztraubensäure (Methyltartronsäure, Oxyäthylidenbernsteinsäure). Versetzt man ein kalt gehaltenes inniges Gemenge von 1 Mol. Brenztraubensäure, $CH_3COCOOH$, und etwas mehr als 1 Mol. Cyankalium mit conc. Salzsäure, so lässt sich dem in Wasser gelösten Produkt durch Aether die

Oxyäthylidensuccinaminsäure, $CH_3C(OH)(CONH_2)COOH$, entziehen.

Diese bildet einen sauer reagirenden Syrup, welcher ein Zinksalz, $[CH_3C(OH)(COONH_2)COO]_2Zn$, als weisses, krystallinisches, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Pulver liefert. Bei seiner Darstellung darf nicht gekocht werden, da sich sonst ein unlösliches Salz bildet. Durch Zersetzen des Zinksalzes mit salpetersaurem Silber erhält man das

Silbersalz, $C_4H_6NO_4Ag$, als einen beim Erwärmen der Flüssigkeit pulverig werdenden Niederschlag (45).

Kocht man die Aminsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Barythydrat, so erhält man das Baryumsalz der

Methyltartronsäure, $CH_3C(OH)(COOH)_2$, aus welchem die Säure durch Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Rhomboëdrische, kalkspathähnliche Krystalle, welche bei 95° weich, bei 124° opak und blasig werden und bei vorsichtigem Erwärmen erst bei 178° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung schmelzen. Das

Baryumsalz, $C_4H_4O_5Ba$, bildet ein schweres Krystallpulver, das bei 130° noch 1 Mol. Wasser festhält. Löslich in Chlorammonium. Das

Zinksalz, $C_4H_4O_5Zn + 2H_2O$, ist ein Krystallpulver, welches sein Wasser bei 120° verliert.

Methyltartronsaures Silber, $C_4H_4O_5Ag_2 + H_2O$, Krystallinisches Pulver. Auch mit Chlorcalcium und essigsaurem Blei erzeugt die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure krystallinische Niederschläge (46).

Die Theorie deutet die Existenz noch einer isomeren Aepfelsäure von der Formel $CH_2(OH)CH(COOH)_2$ an; möglich, dass einer der beschriebenen Säuren (vielleicht derjenigen aus α-Bibrompropionsäure?), diese Formel zukommt.

Isomalsäure (47), eine Säure von der Zusammensetzung der Aepfelsäure, hatte sich zufällig in Form ihres Silbersalzes im Silberbad eines Photographen (bestehend aus salpetersaurem Silber, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Milchzucker) abgeschieden. Konnte aus keiner dieser Substanzen künstlich erhalten werden und ist wahrscheinlich einer derselben von vornherein beigemengt gewesen. Monokline Krystalle, in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 149°. Krystallisirt nach dem Schmelzen nicht wieder. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 126° wirkt bei 150° nicht auf die Säure ein.

Fumarsäure und Maleïnsäure. Wie bereits oben (s. unter Aepfelsäure) auseinandergesetzt wurde, spaltet die Aepfelsäure unter verschiedenen Umständen Wasser ab und liefert Fumarsäure oder Maleïnsäure, resp. beide Säuren gleichzeitig. Die Verschiedenheit dieser beiden isomeren, zweibasischen Säuren von der Formel $C_2H_2(COOH)_2$, welche sich aus der Aepfelsäure nach der Gleichung $C_2H_3(OH)(COOH)_2 - H_2O = C_2H_2(COOH)_2$ bilden, wurde zuerst von LASSAIGNES erkannt und von PELOUZE sicher festgestellt. Ihre Isomerie hat bis jetzt eine befriedigende Erklärung nicht gefunden. Fumarsäure und Maleïnsäure zeigen unter Anderem namentlich einen sehr charakteristischen Unterschied. Nur die Maleïnsäure ist fähig, ein eigenthümliches Anhydrid $C_2H_2{<}^{CO}_{CO}{>}O$ zu bilden, welches unter Wasseraufnahme wieder in Maleïnsäure zurückverwandelt wird, während Fumarsäure, wenn man ihr Wasser entzieht, gleichfalls das genannte Maleïnsäureanhydrid liefert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die substituirten Fumar- und Maleïnsäuren ein analoges Verhalten zeigen. Ist daher eine Säure als Derivat der Fumar- oder Maleïnsäure charakterisirt, bleibt es aber im Uebrigen unentschieden, als Derivat welcher von beiden sie zu betrachten ist, so dürfen wir in der Fähigkeit oder Unfähigkeit derselben, ein eigenthümliches Anhydrid zu bilden, ein Kriterium dafür erblicken, ob sie als Abkömmling der Maleïnsäure oder der Fumarsäure aufzufassen ist.

Fumarsäure (Paramaleïnsäure, Flechtensäure, Glauciumsäure, Boletsäure, Phenakonsäure), $C_2H_2(COOH)_2$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Sie findet sich im Kraut von *Fumaria officinalis*, von *Glaucium lateum*, im *Lichen islandicus*, *Boletus pseudoignarius* etc. Sie bildet sich, ausser aus Aepfelsäure (s. d.), aus der isomeren Maleïnsäure beim Kochen unter Rückfluss (58), bei kurzem Erhitzen mit conc. Jod- oder Bromwasserstoffsäure (48), beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (49), beim Behandeln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte neben Brombernsteinsäure (50), sowie in kleinen Mengen neben Acetylen und Bernsteinsäure bei der Electrolyse des maleïnsauren Natrons (51). Sie entsteht ausserdem beim Erhitzen von Monobrombernsteinsäure (52), beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kali (53), aus Dibrombernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure beim Behandeln mit Jodkalium und Kupfer (54), ferner bei der Einwirkung von Königswasser auf Proteïnstoffe (56) und von Baryt auf Trichlorphenomalsäure (57). Sie bildet sich auch neben Aepfelsäure, wenn man das bei der Einwirkung von Cyankalium auf β-Dichlorpropionsäureäther entstehende Produkt mit Kalilauge zersetzt (s. oben) (5), sowie beim Kochen von

Chloräthenyltricarbonsäureäther mit Salzsäure (8). Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Brenzschleimsäure in der Kälte entsteht ein Körper $C_4H_4O_3$ (Halbaldochyd der Fumarsäure?), welcher beim Abdampfen mit Wasser und 2 Mol. Brom auf dem Wasserbade in Fumarsäure übergeht (55). Am leichtesten erhält man Fumarsäure aus Aepfelsäure durch längeres Erhitzen derselben auf ca. 140°, wobei Wasser und Maleïnsäure abdestillirt, während Fumarsäure in festem Zustande zurückbleibt.

Die Fumarsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich [148,7 Th. Wasser lösen 1 Th. Säure bei 16,5° (60)], leichter in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie krystallisirt in farblosen Prismen oder Nadeln, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zwischen 250°—280° grösstentheils unzersetzt sublimiren. Ein kleiner Theil zersetzt sich dabei in Wasser und Maleïnsäureanhydrid (59). Auch von einem Gemenge von Acetylchlorid und Essigsäure wird sie bei 100° in Maleïnsäureanhydrid übergeführt, während reines Acetylchlorid diese Umwandlung nicht hervorzurufen vermag (40) (82).

Unterwirft man ihr Natriumsalz der Electrolyse in alkoholischer Lösung, so bilden sich Acetylen- und Bernsteinsäure (61). Auch bei der durch Casëin eingeleiteten Gährung ihres Kalksalzes (68), sowie durch Reduction der Fumarsäure mit Natriumamalgam, mit conc. Jodwasserstoffsäure (62), mit Zink in kalischer Lösung (63) wird sie in Bernsteinsäure übergeführt. Von Brom in Gegenwart von Wasser wird sie in Kälte nicht verändert, beim Erwärmen im Wasserbade bildet sich leicht Bibrombernsteinsäure (64).

Fumarsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure beständig, dagegen bewirkt ein Ueberschuss der letzteren bei 100° vollständige Ueberführung in Brombernsteinsäure (65).

Beim Behandeln mit saurem schwefligsaurem und kohlensaurem Kali geht Fumarsäure in das Kalisalz der Sulfobernsteinsäure (66) über, durch Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert sie Traubensäure (67). Dass sie durch verschiedene Reagentien in inactive Aepfelsäure übergeführt werden kann, ist bereits oben besprochen worden (s. unter Aepfels.). Von den Salzen der Fumarsäure seien die folgenden erwähnt:

Neutrales fumarsaures Kalium, $C_4H_2O_4 \cdot K_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln oder 4seitige Säulen. Verliert sein Wasser bei 100°. In Wasser leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Alkohol abgeschieden (69) (70).

Saure Kaliumsalze, $C_4H_3O_4K$. Krystallisirt in dicken Tafeln oder in Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, reichlich in heissem, wenig in Alkohol löslich. $(C_4H_3O_4K)_2 + C_4H_4O_4$ krystallisirt in nadelförmigen Prismen, ist in Wasser schwer (2,66 Th. lösen sich in 100 Thl. Wasser von 19,5°), in Alkohol fast nicht löslich (57).

Fumarsaures Natrium, $C_4H_2O_4Na_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Säulen. Das aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällte Krystallpulver enthält 1 Mol. H_2O. Verliert sein Wasser vollständig bei 200° (69) (70).

Saures Ammoniaksalz, $C_4H_3O_4 \cdot NH_4$. Monokline Säulen (69) (70) (71). Liefert beim Erhitzen einen stickstoffhaltigen Körper (Fumarimid?). Derselbe oder doch ein sehr ähnlicher Körper entsteht auch durch den Einfluss höherer Temperatur aus saurem äpfelsaurem, saurem maleïnsaurem und asparaginsaurem Ammoniak, sowie beim Erhitzen von asparaginsaurem Baryum mit äthylschwefelsaurem Kalium. Die Angaben über seine Zusammensetzung sind von einander abweichend (72).

Barytsalz, $C_4H_2O_4Ba + 3H_2O$. Rhombische Säulen (69). Die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren auch beim Kochen mit Wasser ihr Krystallwasser vollständig (74). In Wasser und Alkohol schwer löslich.

Strontiumsalz, $C_4H_2O_4Sr + 3H_2O$. Durch Fällen erhaltenes krystallinisches Pulver. In Wasser und Alkohol schwer löslich (70).

Calciumsalz, $C_4H_2O_4Ca + 3H_2O$. Glänzende, in Wasser schwer, in Weingeist nicht lösliche Krystalle (70).

Das fumarsaure Zink, $C_4H_2O_4Zn$ krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in der Wärme mit 3 Mol. H_2O (69) in vierseitigen prismatischen Krystallen. Beim Verdunsten an einem kühleren Ort erhält man grössere, an der Luft verwitternde Krystalle mit 4 Mol. H_2O (70). Das Zinksalz ist leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich.

Das Bleisalz, $C_4H_2O_4Pb$, erhält man durch Fällen von essigsaurem Blei mit Fumarsäure (70) oder durch Versetzen von fumarsaurem Calcium mit höchstens der Hälfte der erforderlichen Menge von essigsaurem Blei (60). Es krystallisirt mit Krystallwasser in feinen Nadeln oder Täfelchen und ist in heissem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem kaum, in Alkohol nicht löslich. Behandelt man dieses Salz mit Ammoniak oder setzt man fumarsaure Salze zu Bleiessiglösung, so entsteht basisches Bleisalz (70) (73).

Fumarsaures Silber, $C_4H_2O_4Ag_2$, entsteht als amorpher Niederschlag, wenn die Lösungen von fumarsauren Salzen mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt werden. Verwendet man eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Menge von letzterem, so erhält man mikroskopische glänzende Täfelchen oder Prismen. Dieselben enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches sie bei 90° verlieren (60).

Der Aethyl- und der Methylester der Fumarsäure entstehen sowohl bei der Einwirkung von Salzsäure auf die in dem betr. Alkohol gelöste Fumarsäure, als auch beim Behandeln des Silbersalzes der letzteren mit dem Jodid des betr. Alkoholradicals, sowie durch Erwärmen der entsprechenden Maleïnsäureäther mit freiem Jod (74).

Der Aethylester, $C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, bildet sich ausserdem durch Destilliren des bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Aepfelsäure erhaltenen Produktes (75), durch Zersetzen der Fumarylchloride mit Alkohol (76) und bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfelsäureäther (77). Er siedet bei 218° (cor.) (78) unter 745,7 Millim. Druck und besitzt bei 17,5° das spec. Gew. 1,0522. Mit Brom geht er in Bibrombernsteinsäureäther (Schmp. 58°) über (74).

Der Methylester, $C_2H_2(COOCH_3)_2$, schmilzt bei 102° und siedet bei 192°. Er sublimirt bereits bei gewöhnlicher Temperatur und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Brom führt ihn in Bibrombernsteinsäuredimethyläther (Schmp. 61—62°) über (74).

Aethylfumarsäure, $C_2H_2(COOC_2H_5)COOH$, bildet sich neben Fumarsäureäther bei etwa 5stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit absolutem Alkohol auf 120°, sowie bei der Behandlung einer siedenden alkoholischen Lösung von Aepfelsäure mit Salzsäure. Fettig anzufühlende Krystallblättchen, welche schon in gelinder Wärme schmelzen, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihr

Silbersalz, $C_2H_2(COOC_2H_5)COOAg$, krystallisirt in kleinen Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Bei 8,9° erfordert 1 Th. Salz, 436 Th. Wasser zur Lösung, bei 12,1° 331 Th. (78).

Fumarylchlorid, $C_2H_2(COCl)_2$, entsteht beim Destilliren von 1 Th. äpfelsaurem Kalk mit 4 Th. (27) oder von 84 Th. Fumarsäure mit 290 Th. Phosphorpentachlorid (79). Auch bildet es sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleïnsäureanhydrid (40). Es siedet bei 160°, liefert mit Brom Bibromsuccinylchlorid, mit Wasser zersetzt Fumarsäure und mit Alkohol Fumarsäureester.

Fumaramid, $C_2H_2(CONH_2)_2$, setzt sich bei längerem Zusammenstehen von Fumarsäureester mit wässrigem Ammoniak als weisse, in kaltem Alkohol und kaltem Wasser unlösliche Schuppen ab. Bei längerem Erhitzen mit Wasser verwandelt es sich in fumarsaures Ammoniak (32).

Diäthylfumaramid, $C_2H_2(CONHC_2H_5)_2$, bildet weisse, sublimirbare Schuppen, welche bei 182—83° schmelzen (80).

Bromfumarsäure (Isobrommaleïnsäure, Parabrommaleïnsäure),

$C_2HBr(COOH)_2$, bildet sich neben Bibrombernsteinsäure, Isobibrombernsteinsäure und Brommaleïnsäure beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 180°, aus Isobibrombernsteinsäure beim Kochen derselben mit Wasser oder Barytlösung, sowie beim Erhitzen dieser Säure auf 180° (81); ferner entsteht sie unter dem Einfluss rauchender Bromwasserstoffsäure aus Brommaleïnsäureanhydrid (82) und Brommaleïnsäure (83) neben Bibrombernsteinsäure, beim Bromiren der Fumarsäure bei 100° neben Brommaleïnsäure und einer Bibrombernsteinsäure (97) und bei der Einwirkung von Wasser auf Bibrombernsteinsäure bei 140° (84).

Um sie darzustellen, erhitzt man am besten 1 Th. Isobibrombernsteinsäure mit 20 Th. Wasser 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler und entzieht die Bromfumarsäure der wässrigen Lösung durch Aether.

Sie krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sehr leicht löslich ist, in grossen Blättern, welche bei 177—178° schmelzen (83). Durch Destillation geht die Säure glatt in Brommaleïnsäureanhydrid über (82) (83). Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert sie neben Bernsteinsäure Fumarsäure und beim Behandeln mit Brom und Wasser bei gew. Temperatur Tribrombernsteinsäure. Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt bei gew. Temperatur langsam, bei 100° rasch unter Bildung der beiden isomeren Bibrombernsteinsäuren auf Bromfumarsäure ein (83).

Das bromfumarsaure Blei, $C_4HBrO_4 \cdot Pb + 2HO$, wird als krystallinisch werdender Niederschlag durch Fällen einer Lösung der Säure in überschüssigem Bleizucker mit Alkohol erhalten (81).

Das Silbersalz (amorpher Niederschlag) geht beim Behandeln mit Jodmethyl in den

Bromfumarsäuremethyläther, $C_2HBr(COOCH_3)_2$, über, welcher sich auch beim Erwärmen des isomeren Brommaleïnsäuremethyläthers mit Jod bildet. Krystallisirt aus Aether in compacten, durchsichtigen, bei 30° schmelzenden Krystallen (74).

Bromfumarimid (?), $C_4H_2BrNO_2$, ein aus Wasser in glänzenden Tafeln krystallisirender, bei 150—152° schmelzender Körper, wird bei der Einwirkung von Brom auf Succinimid neben Substitutionsprodukten des letzteren erhalten und geht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in das Amid, $C_4H_5BrN_2O_2$ (Schmp. 168—75°), über (85).

Bibromfumarsäure, $C_2Br_2(COOH)_2$, entsteht beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung der Acetylendicarbonsäure und bildet, aus kaltem Wasser umkrystallisirt, lange, durchsichtige Krystalle, welche in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 219—20° unter theilweiser Zersetzung. Bei der Destillation der Säure bildet sich neben Zersetzungsprodukten wahrscheinlich die isomere Bibrommaleïnsäure (s. unten).

Bibromfumarsaures Silber, $C_4Br_2O_4Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Aus Nadeln bestehender Niederschlag, welcher beim Erhitzen explodirt.

Bleisalz, $C_4Br_2O_4Pb$. Kurze Nadeln, in Wasser ziemlich löslich.

Maleïnsäure bildet sich ausser aus Aepfelsäure (s. d.) beim Erhitzen von bernsteinsaurem Silber mit Sand auf 180° neben (86) Silber, Bernsteinsäure und Kohle, sowie wenn man Natrium bei gewöhnlicher Temperatur auf die ätherische Lösung von Bichloressigäther oder molekulares Silber auf den letzteren bei 220° einwirken lässt und das Reactionsprodukt mit Barythydrat verseift (87). Neben Isoäpfelsäure entsteht Maleïnsäure, wenn man α-Bibrompropionsäure, CH_3CBr_2COOH, mit Kalilauge kocht und allmählich eine wässrige Lösung von Cyankalium einträgt (s. oben unter Isoäpfelsäure) (44).

Man stellt sie dar, indem man Aepfelsäure bei einer rasch auf 200° gesteigerten Hitze destillirt (58). Durch Behandeln des Destillats und der Retortenrückstände mit Acetylchlorid verwandelt man die Maleïnsäure vollständig in Maleïnsäureanhydrid und reinigt dieses durch Krystallisation aus Chloroform. Ausbeute 200 Grm. reines Maleïnsäureanhydrid aus 1000 Grm.

Aepfelsäure (74). Das Anhydrid lässt sich auch leicht durch Destillation des bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäure entstehenden Produktes gewinnen. Dabei bildet sich zunächst Acetyläpfelsäureanhydrid (s. d.), welches sich bei wiederholter Destillation in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid spaltet. Ausbeute 70 § der theor. berechneten Menge (39) (40). Wasser verwandelt das Anhydrid leicht in Maleïnsäure.

Maleïnsäure krystallisirt in farblosen Prismen, welche bei 130° schmelzen. Sie fängt bei 160° an zu sieden und spaltet sich dabei in Wasser und Maleïnsäureanhydrid. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (58). Mit Brom und Wasser behandelt, geht sie in Isobibrombernsteinsäure und Fumarsäure über, welche mit Brom Bibrombernsteinsäure liefert (79) (83). Von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wird die Maleïnsäure, wie auch ihr Anhydrid, in Fumarsäure und Brombernsteinsäure übergeführt (59). Bei der Behandlung mit schwefligsaurem Kalium (88) und bei der Electrolyse (89) liefert sie dieselben Produkte wie Fumarsäure. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Bernsteinsäure über, indem sich intermediär Fumarsäure bildet; auch Natriumamalgam reducirt sie zu Bernsteinsäure (90) (91). Diese entsteht gleichfalls bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung des maleïnsauren Calciums (93). Von übermangansaurem Kalium wird Maleïnsäure in verdünnter kalischer Lösung zu Trioxymaleïnsäure, $C_4H_4O_7(C_4H_2O_7 \cdot Ca + 2H_2O$ (bei 100° getr.) — $C_4H_2O_7 \cdot Ba$ (bei 110° getr.) — $C_4H_2O_7 \cdot Zn + 2H_2O$ (bei 100° getr.) — $C_4H_2O_7 \cdot Ag_2$ (bei 100° getr.) — $C_4H_2O_7(C_2H_5)_2$ — $C_4O_7(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_2$, (Schmp. 48°), oxydirt (92). Dass Maleïnsäure und Fumarsäure leicht in einander übergeführt werden können, ist bereits oben besprochen (s. unter Fumarsäure). Von den Salzen der Maleïnsäure seien die folgenden erwähnt:

Neutrales Kaliumsalz, $C_4H_2O_4K_2$. In Wasser leicht löslich. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als krystallinisches Pulver abgeschieden.

Saures Kaliumsalz, $C_4H_3O_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle.

Maleïnsaures Natrium, $C_4H_2O_4Na_2 + \frac{1}{2}H_2O$, wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol als körnig krystallinisches Pulver abgeschieden.

Saures Natriumsalz, $C_4H_3O_4Na + 3H_2O$. Rhombische Säulen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter und in Alkohol nicht löslich sind. Verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Saures Ammoniaksalz, $C_4H_3O_4 \cdot NH_4$. Tafelförmige, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Blättchen. (Ueber das Verhalten dieses Salzes beim Erhitzen siehe saures fumarsaures Ammoniak).

Maleïnsaures Baryum, $C_4H_2O_4Ba$ krystallisirt mit 1 (74) oder 2 Mol. H_2O. In kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich. Krystallisirt aus letzterem in glänzenden Nadeln.

Saures Baryumsalz, $(C_4H_3O_4)_2Ba + 5H_2O$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Maleïnsaures Strontium, $C_4H_2O_4Sr + 5H_2O$. Seidenartig glänzende Nadeln. Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O.

Saures Strontiumsalz, $(C_4H_3O_4)_2Sr + 8H_2O$. Krystallisirt leicht in kleinen Prismen. Verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Maleïnsaures Calcium, $C_4H_2O_4Ca + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, nadelförmige Krystalle.

Saures Calciumsalz, $(C_4H_3O_4)_2Ca + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche, rhombische Prismen. Verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Maleïnsaures Zink, $C_4H_2O_4Zn + 2H_2O$. Ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche krystallinische Flocken oder Krusten.

Maleïnsaures Silber, $C_4H_2O_4Ag_2$, entsteht als krystallinisch werdender Niederschlag beim Versetzen der Lösung eines maleïnsauren Alkalis mit salpetersaurem Silber. Das

saure Silbersalz, $C_4H_3O_4Ag$, krystallisirt aus einer mit salpetersaurem Silber versetzten Lösung von Maleïnsäure in glänzenden Nadeln (94).

Maleïnsaures Blei, $C_4H_2O_4Pb + 3H_2O$. Essigsaures Blei bringt in Maleïnsäurelösungen einen weissen Niederschlag hervor, welcher sich in glimmerartige Blättchen von der gegebenen Zusammensetzung verwandelt (58) (94). Beim Eintröpfeln einer wässrigen Lösung von maleïnsaurem Ammoniak in eine solche von essigsaurem Blei entsteht ein Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Er besteht aus einem basischen Salz, welches nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_4H_2O_4Pb + PbO$ hat (73).

Maleïnsäuremethylester, $C_2H_2(COOCH_3)_2$ — Siedep. 205°, spec. Gew. 1,1529 bei 14° — und

Maleïnsäureäthylester, $C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, — Siedep. 225° — bilden sich bei der Einwirkung von Jodmethyl, resp. Jodäthyl auf maleïnsaures Silber. Beim Erhitzen mit Jod gehen sie in die entsprechenden Fumarsäureester über. Brom verwandelt sie in Bibrombernsteinsäureäther unter intermediärer Bildung von Fumarsäureestern. Beim Verseifen mit Barythydrat liefern sie maleïnsaures Baryum (74).

Maleïnsäureanhydrid, $C_2H_2{<}^{-CO}_{-CO}{>}O$, bildet sich durch Wasserentziehung aus Fumarsäure (s. d.), sowie bei der Einwirkung von Fumarylchlorid auf fumarsaures Silber (40). Seine Darstellung ist oben besprochen (s. Maleïnsäure). Krystallisirt aus Chloroform und aus Eisessig in prismatischen, nadelförmigen Krystallen. Schmp. 53°. Siedep. 202°. Verbindet sich mit Brom zu Isobibrombernsteinsäureanhydrid (95). Liefert, mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, dieselben Produkte wie Maleïnsäure, mit Phosphorpentachlorid Fumarylchlorid. Wasser führt dasselbe leicht in Maleïnsäure über.

Monochlormaleïnsäure, $C_4H_3ClO_4$, entsteht aus einer in Wasser löslichen Substanz, welche sich bei der Bereitung von Trichlorphenomalsäure aus Benzol und chloriger Säure als Nebenprodukt bildet, beim Behandeln mit Barythydrat. Sie schmilzt bei 171—172°, krystallisirt in kleinen Nadeln und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Erhitzt man die Säure auf 180°, so fängt sie an zu sieden, es destillirt zunächst Wasser und später eine ölige Flüssigkeit, das Chlormaleïnsäureanhydrid. Das letztere destillirt unzersetzt und geht in Berührung mit Wasser allmählich wieder in Chlormaleïnsäure über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° liefert die Chlormaleïnsäure Bernsteinsäure, (CARIUS, Ann. 155, pag. 217).

Brommaleïnsäure (Metabrommaleïnsäure), $C_2HBr(COOH)_2$, entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 180° (81) (s. Bromfumarsäure), neben Weinsäure durch Kochen der Lösung des bibrombernsteinsauren Baryums (96), neben Bromfumarsäure und einer Bibrombernsteinsäure beim Erhitzen der Fumarsäure mit 1 Mol. Brom und der 20fachen Menge Wasser auf 100° (97). Auch bildet sie sich bei längerem Kochen der Bibrombernsteinsäure mit Wasser (84).

Um sie darzustellen, erhitzt man 1 Th. dieser Säure mit 20 Th. Wasser 2—3 Stunden am Rückflusskühler. Die Brommaleïnsäure wird der Lösung durch Aether entzogen und aus Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet grosse, gut ausgebildete Krystalle, welche bei 128° schmelzen (83). Sie verflüchtigt sich langsam schon bei 100° und ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sie spaltet sich bei der Destillation in Wasser und Brommaleïnsäureanhydrid. Von Jodwasserstoffsäure wird sie zu Bernsteinsäure reducirt. Natriumamalgam bewirkt die gleiche Umwandlung (96). Dabei wird intermediär Fumarsäure gebildet. Von rauchender Bromwasserstoffsäure wird sie in Dibrombernsteinsäure und Bromfumarsäure übergeführt; bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von Wasser liefert sie bei gewöhnlicher Temperatur Tribrombernsteinsäure (83), bei 100° Bromwasserstoff, Kohlensäure, Bromoform

und wahrscheinlich Dibromweinsäure (96). Barythydrat wirkt in verdünnter Lösung nicht auf die Brommaleïnsäure ein, in concentrirter Lösung und grossem Ueberschuss bewirkt es beim Kochen die Bildung von Bromwasserstoffsäure, Essigsäure und Oxalsäure (97). Behandelt man das neutrale brommaleïnsaure Kalium mit Silberoxyd, so bildet sich das Kaliumsalz der Oxymaleïnsäure, $C_4H_4O_5$, einer in Nadeln krystallisirenden, leicht in Wasser, auch in Aether löslichen, zweibasischen Säure, welche ein unlösliches Bleisalz bildet (98).

Neutrales brommaleïnsaures Baryum, C_4BrHO_4Ba, bildet eine aus kleinen Krystallen bestehende leichte Masse. Ist bei 100° getrocknet krystallwasserfrei.

Saures brommaleïnsaures Baryum krystallisirt mit Krystallwasser in weissen Warzen. Beim Erhitzen entweicht neben Wasser Brommaleïnsäure. In Wasser ziemlich löslich, dagegen unlöslich in Alkohol.

Brommaleïnsaures Calcium, $C_4HBrO_4Ca + 2H_2O$. Kleine Krystallwarzen. Verliert 1 Mol. Krystallwasser über Schwefelsäure, den Rest bei 150°. Beim Stehen an der Luft nimmt es wieder 2 Mol. Wasser auf.

Das Bleisalz, $C_4HBrO_4Pb + H_2O$, wird beim Fällen der Säure mit Bleizucker als schwerer Niederschlag erhalten, der in heissem Wasser etwas löslich ist, daraus amorph ausfällt, aber bald krystallinisch wird. Verliert sein Krystallwasser bei 170°. In Bleizucker löslich.

Brommaleïnsaures Silber, $C_4HBrO_4Ag_2$. Krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es sich fast unzersetzt löst, in weissen Nadeln. Dasselbe Salz erhält man durch Fällen mit salpetersaurem Silber aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung von saurem bromäpfelsaurem Natrium (96).

Die Ester der Brommaleïnsäure entstehen wie diejenigen der Maleïnsäure. Der

Methylester, $C_2HBr(COOCH_3)_2$ siedet bei 237—38°, bei 30—40 Millim. Druck bei 126—29°. Mit Jod erwärmt, geht er in Bromfumarsäuremethyläther über. Der

Brommaleïnsäureäthylester, $C_2HBr(COOC_2H_5)_2$ siedet bei 256°, unter 30—40 Millim. Druck bei 143°, und hat das spec. Gew. 1,4095 bei 17,5°. Bei der Destillation spaltet sich die Brommaleïnsäure in Wasser und

Brommaleïnsäureanhydrid, $C_2HBr\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O$, welches mit Wasser leicht wieder die Säure zurückbildet. Das Anhydrid entsteht auch, wenn man Isobibrombernsteinsäureanhydrid auf 180° erhitzt (99). Am leichtesten erhält man es aus Bibrombernsteinsäure durch 12stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—130°. Es siedet bei 215° und kann leicht durch fractionirte Destillation von überschüssigem Essigsäureanhydrid und den sich bildenden Nebenprodukten, Acetylbromür und Essigsäure, getrennt werden. Gegen rauchende Bromwasserstoffsäure verhält sich das Anhydrid wie die Brommaleïnsäure (100).

Bibrommaleïnsäure, $C_2Br_2(COOH)_2$, bildet sich beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 180° (s. Bromfumarsäure) (81) und von Macobromsäure (101) (2 Mol.) mit Brom (1 Mol.) auf 140—150°. Mit den Wasserdämpfen langsam, leicht mit den Dämpfen concentr. Bromwasserstoffsäure flüchtig. Schmp. 120—125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Das

bibrommaleïnsaure Baryum, $C_2Br_2(COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in rhombischen Tafeln. Dasselbe ist in heissem Wasser kaum löslicher als in kaltem (100 Th. lösen bei 19° 5,66 Th. wasserfr. Salz), in Alkohol unlöslich. Das in breiten Nadeln krystallisirende

Silbersalz, $C_2Br_2(COOAg)_2$ explodirt beim Erhitzen und beim Schlag.

Die Säure geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in Bibrommaleïnsäureanhydrid über. Das letztere erhält man leicht rein in bei 114—115° schmelzenden, glänzenden Nadeln durch Erhitzen der Säure im Kohlensäurestrom (102). — Behandelt man die Dibrommaleïnsäure oder deren Silbersalz mit Wasser bei 160°, so erhält man

Bioxymaleïnsäure, $C_2(OH)_2(COOH)_2$, eine der Weinsäure ähnliche, in Wasser und Alkohol, kaum in Aether lösliche Säure, welche in Wasser lösliche Alkali- und Erdalkalisalze, dagegen ein unlösliches Silbersalz, $C_4H_2O_6Ag_2$, bildet (103).

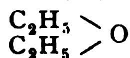
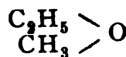
Eine unter dem Namen Chlormaleïnsäure (104) beschriebene Säure $C_2HCl(COOH)_2$ erhält man durch Zersetzen ihres bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure (5,5 Th. PCl_5, 1 Th. Weinsäure) entstehenden Chlorides mit Wasser. Die seitherigen Beobachtungen lassen eine Entscheidung darüber, ob sie mit der oben beschriebenen Chlormaleïnsäure identisch oder isomerer, ob sie als Abkömmling der Maleïnsäure oder Fumarsäure zu betrachten ist, nicht zu. Sie bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, kleine, prismatische Krystalle und wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (105). Ihr krystallisirbares saures Kaliumsalz, $C_2HCl(COOK)COOH$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ihr Silbersalz, $C_2HCl(COOAg)_2$, erhält man durch Fällung als amorphen Niederschlag. Behandelt man den Weinsäureäthyläther mit Phosphorpentachlorid (106) oder besser, zersetzt man das Chlormaleÿlchlorid mit absolutem Alkohol, so erhält man den Aethyläther dieser Chlormaleïnsäure. Derselbe siedet bei 243—45° und hat das spec. Gew. 1,178 bei 20°. Lässt man auf den Aether alkoholisches Cyankalium einwirken und zersetzt das Reactionsprodukt mit Kalihydrat oder Salzsäure, so erhält man Bernsteinsäure (107). Beim Behandeln des Chlormaleïnsäureäthers mit concentrirtem (wenigstens 5 $\frac{0}{0}$ igem), alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhält man je nach den Umständen verschiedene Ammoniakderivate (108).

RÜGHEIMER.

Aërobien und **Anaërobien** (zymiques und azymiques) nennt PASTEUR die einfachsten Organismen (Hefezellen, Bakterien etc.), je nachdem dieselben bei der Entfaltung ihrer Lebensthätigkeit des freien Sauerstoffs bedürfen oder nicht.

E. DRECHSEL.

Aether und **Ester***) Als Aether bezeichnet man die Oxyde der Alkoholradicale oder Anhydride der Alkohole; ein Sauerstoffatom bindet in ihnen zwei hydrogenisirte Kohlenstoffatome. Die Aether der einwerthigen Alkohole enthalten zwei Alkyle und entstehen aus zwei Alkoholmolekülen unter Austritt von Wasser: $2C_2H_5 \cdot OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$, während die zwei- und mehrwerthigen Alkohole durch innere Anhydridbildung Aether geben können. Enthalten die Aether der einwerthigen Alkohole zwei gleiche Alkyle, so heissen sie einfache Aether, während die mit zwei verschiedenen Alkylen als gemischte Aether bezeichnet werden.

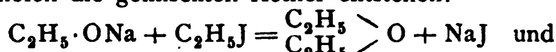
Einfacher Aethyläther Gemischter Methyläthyläther.

Von diesen wahren Aethern muss man die sogen. zusammengesetzten Aether unterscheiden, welche ein Alkohol- und ein Säureradical enthalten, wie Essigsäureäthyläther $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$. Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften als die Alkoholäther, erleiden namentlich leicht durch Alkalien eine Spaltung in ihre Componenten und werden zweckmässiger, mit einer besonderen Bezeichnung, als Ester unterschieden (s. unten).

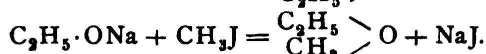
Die Alkoholäther können direkt aus den Alkoholen durch Einwirkung von

*) 1) WILLIAMSON, Ann. 77, pag. 37. 2) ELTEKOFF, Ber. 10, pag. 1902. 3) SILVA, Ber. 9, pag. 852. 4) ERLENMEYER, Ber. 13, pag. 309 u. 14, pag. 320. 5) WÜRTZ, Ann. 110, pag. 125 u. 116, pag. 249. 6) BERTHELOT, Mechan. chim. Th. II, pag. 671—687. 7) BERTHELOT, Ann. chim. phys. [3] 41, pag. 216. 65, pag. 384. 66, 5 u. 110. 68, 225. Mechan. chim. Th. II, pag. 69—94. 8) Ders. Ann. chim. phys. [3] 66, pag. 110. 9) VAN T'HOFF, Ber. 10, pag. 669. 10) GULDBERG u. WAAGE, Journ. pract. Chem. [2] 19, pag. 81. 11) THOMSEN, Ber. 10, pag. 1023. 12) MENSCHUTKIN, Ann. 195, pag. 334 u. 197, pag. 193

Wasserentziehenden Mitteln (wie Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid und Schwefelsäure) gebildet werden, und dient namentlich die Einwirkung von Schwefelsäure auf gew. Alkohol zur Darstellung des gewöhnlichen Aethyläthers (s. d.). Wichtiger in theoretischer Beziehung sind die von WILLIAMSON 1852 (1) aufgefundenen, direkt synthetischen Bildungsweisen der Aether, welche zur Entdeckung der gemischten Aether führten und durch Aufklärung der Constitution der Aether einen wichtigen Wendepunkt in der Geschichte der Chemie bezeichnen. Diese Methoden bestehen in der Einwirkung der Jodide der Alkoholradicale auf die Natriumverbindungen der Alkohole, wobei unter Anwendung der Derivate von zwei verschiedenen Alkoholen die gemischten Aether entstehen:

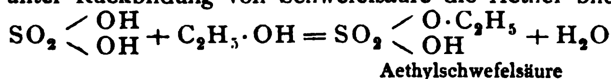


$$C_2H_5\cdot ONa + C_2H_5J = {C_2H_5 \atop C_2H_5} > O + NaJ \quad \text{und}$$

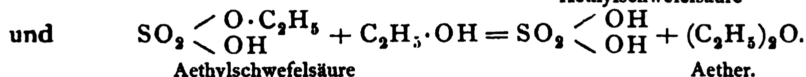


$$C_2H_5\cdot ONa + CH_3J = {C_2H_5 \atop CH_3} > O + NaJ.$$

In ähnlicher Weise erklärte WILLIAMSON die Bildung der Aether bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole. Es entstehen zunächst Aetherschwefelsäuren (s. unten), welche weiter mit einem zweiten Molekül Alkohol beim Erhitzen unter Rückbildung von Schwefelsäure die Aether bilden:



$$SO_2 < {OH \atop OH} + C_2H_5\cdot OH = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO_2 < {O\cdot C_2H_5 \atop OH}} + H_2O$$

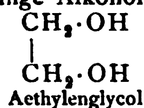


und $$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO_2 < {O\cdot C_2H_5 \atop OH}} + C_2H_5\cdot OH = SO_2 < {OH \atop OH} + \underset{\text{Aether.}}{(C_2H_5)_2O}.$$

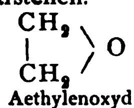
Wendet man bei der zweiten Phase der Reaction einen anderen Alkohol an, so werden auch hier gemischte Aether gebildet.

Die Aether der einwerthigen Alkohole sind neutrale, flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Ihre Siedepunkte liegen stets niedriger als die der entsprechenden Alkohole und betragen meist um 120° weniger als die Summe der Siedetemperaturen der sie componirenden Alkohole. Sie sind sehr beständig und wenig reactionsfähig und werden namentlich durch Alkalien auch beim Erhitzen nicht angegriffen. Metallisches Natrium entwickelt aus den reinen Aethern keinen Wasserstoff. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entstehen aus ihnen Aetherschwefelsäuren. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden die Aether mit secundären und tertiären Alkoholradicalen in die Alkohole gespalten, nicht aber die mit primären Radicalen (2). Weit leichter findet die Spaltung aller Aether, unter Bildung von Haloidestern, beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren, namentlich mit HJ-Säure statt: $(C_2H_5)O + 2HJ = 2C_2H_5J + H_2O$. In der Kälte werden die Aether durch HJ-Gas in Alkohole und Jodide gespalten, und zwar entsteht aus den gemischten Aethern stets das Jodid des niederen Alkyles (3): $C_2H_5\cdot O\cdot CH_3 + HJ = C_2H_5\cdot OH + CH_3J$.

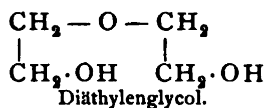
Die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole, welche zwei Hydroxyle enthalten, vermögen zwei Arten von Aethern zu bilden: entweder tritt das Wasser aus einem einzigen Molekül des Glycols unter innerer Anhydridbildung aus, wodurch die Oxyde der zweiwerthigen Radicale, die Alkylenoxyde oder Alkylenäther entstehen, — oder es treten zwei und mehrere Glycolmoleküle zu den sogen. Polyglycolen (s. d.) zusammen, welche zugleich Anhydride oder Aether und zweiwerthige Alkohole darstellen.



Aethylenglycol

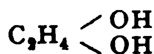


Aethylenoxyd

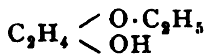


Diäthylenglycol.

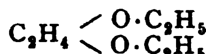
Die Alkylenoxyde können nicht direkt aus den Glycolen durch Entziehung von Wasser gebildet werden. Bei der Einwirkung von Wasserentziehenden Mitteln verlieren letztere zwar ein Molekül Wasser, aber es entstehen durch Umlagerung der nicht beständigen Atomgruppirungen $=C:CH\cdot OH$ die isomeren Aldehyde (4) (mit der Atomgruppe $=CH\cdot CHO$). Man gewinnt die Alkylenoxyde aus den sogen. Chlorhydrinen der Glycole (wie Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot OH$) bei der Einwirkung von Alkalien (5). Die Alkylenoxyde sind, im Unterschiede von den Alkyloxyden, in Wasser sehr leicht löslich und verbinden sich mit Wasser leicht zu Glycolen, mit Säuren zu Esterderivaten der Glycole. Mit den Glycolen vereinigen sie sich zu Polyglycolen: $C_2H_4O + C_2H_6O_2 = C_4H_{10}O_3$, Diäthylenglycol. Ferner vermögen die Glycole auch Aether mit einwerthigen Alkoholen zu bilden, indem der Wasserstoff ihrer Hydroxylgruppen durch Alkyle ersetzt wird:



Glycol



Glycoläthyläther



Glycoldiäthyläther.

Man gewinnt diese Aether, in ganz ähnlicher Weise wie die gew. Alkyläther, aus den Mono- und Dinatriumverbindungen der Glycole durch Einwirkung von Alkyljodiden. Dieselben sind in ihren Eigenschaften den Alkyläthern ganz ähnlich.

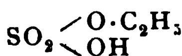
Die drei- und mehrwerthigen Alkohole bilden ganz analoge Aetherderivate wie die zweiwerthigen Glycole; ihre mannigfaltigen Constitutionsarten sind leicht aus dem Vorhergehenden verständlich.

Die zweite Klasse der im Allgemeinen als Aether bezeichneten Körper umfasst die zusammengesetzten Aether oder Ester (pag. 46). Dieselben sind gemischte Anhydride von Alkoholen und Säuren, oder Oxyde von Alkohol- und Säureradicalen, und entsprechen ganz den Mineralsalzen, wenn man die Alkohole den basischen Hydroxyden vergleicht. Sie können als Derivate der Alkohole aufgefasst werden, in denen der Alkoholwasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist, oder als Derivate der Säuren, deren Wasserstoff durch Alkyle vertreten ist, — wie das auch in der verschiedenen Bezeichnungsweise der Ester zum Ausdruck kommt:

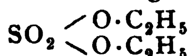


Aethylnitrat Salpetersäureäthylester.

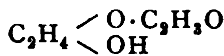
Die erstere Auffassungsweise eignet sich mehr für die Ester der mehrwerthigen Alkohole, die letzteren für die der mehrbasischen Säuren. Es ergiebt sich hieraus, dass von den mehrbasischen Säuren primäre, secundäre etc. Ester deriviren, von denen nur die letzteren neutrale Ester sind, während die primären Ester noch Säuren darstellen und als Aethersäuren bezeichnet werden. Die von den mehrwerthigen Alkoholen derivirenden Ester sind alle neutrale Körper, und können die primären Ester den basischen Salzen verglichen werden:



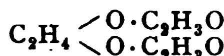
Primärer Ester
Aethylschwefelsäure



Secundärer Ester
Diäthylsulfat

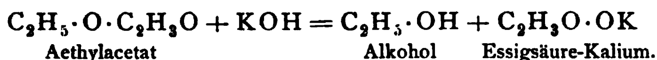


Primärer Ester
Aethylenacetylester



Secundärer Ester
Aethylendiacetat.

Die neutralen Ester sind meist unzersetzt destillirbar und in Wasser meist unlöslich, während die Aethersäuren nicht flüchtig und in Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser, leichter und vollständiger mit wässrigen oder alkoholischen Alkalilösungen, werden alle Ester in die sie componirenden Alkohole und Säuren (resp. deren Salze) gespalten, — ein Process, der Verseifung genannt wird:

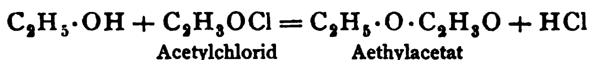


$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O + KOH = C_2H_5 \cdot OH + C_2H_3O \cdot OK$$

Aethylacetat Alkohol Essigsäure-Kalium.

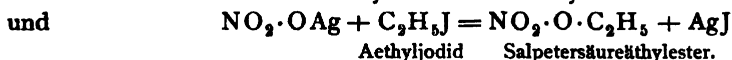
Die neutralen Ester besitzen meistens einen angenehmen Fruchtgeruch und finden namentlich die Ester der einwerthigen Alkohole mit den einbasischen Fettsäuren als künstliche Fruchtessenzen Anwendung. Zwei wichtige Gruppen von Estern, welche von mehrwerthigen Alkoholen (dem Glycerin und den Glycosen) deriviren, sind die Fette und Glycoside.

Der verschiedenen Auffassungsweise der Ester als Derivate von Alkoholen oder Säuren entsprechen zwei allgemeine Bildungsmethoden derselben, indem man entweder auf die Alkohole (oder die Metallalkoholate) mit Säurechloriden reagirt, oder auf die Säuren (ihre Alkali- oder Silbersalze) Alkylhaloide einwirken lässt:



$$C_2H_5 \cdot OH + C_2H_3OCl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O + HCl$$

Acetylchlorid Aethylacetat



und $$NO_2 \cdot OAg + C_2H_5J = NO_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + AgJ$$

Aethyljodid Salpetersäureäthylester.

Ausser nach diesen, meist sehr glatt und vollständig verlaufenden Reactionen, können die Ester auch durch direkte Zusammenwirkung von Alkoholen und Säuren, unter Austritt von Wasser, gebildet werden: $C_2H_5 \cdot OH + C_2H_3O \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O + H_2O$. Die Umsetzung findet nur allmählich, mit der Zeit vorschreitend statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aequivalente des Alkohols und der Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo nicht mehr Ester gebildet wird und in dem Gemenge zugleich Alkohol und Säure vorhanden sind. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction nur eine sehr geringe ist und daher, nach den Grundsätzen der Thermochemie, unter nur wenig modificirten Umständen die Reaction auch in umgekehrter Richtung verlaufen kann, d. h. der Ester wird durch viel Wasser in seine Componenten gespalten, da durch die Lösung des Alkohols und der Säure im Wasser Wärme entwickelt wird. Beide Reactionen begrenzen (limitiren) sich gegenseitig. Durch überschüssigen Alkohol kann mehr Säure, durch überschüssige Säure mehr Alkohol in Ester verwandelt werden. Vollständiger und schneller verläuft die Esterbildung, wenn die entstandenen Produkte dem Reactionsgemenge entzogen werden. Es geschieht das entweder durch Destillation, wenn der Ester leicht flüchtig ist, oder durch Binden des entstehenden Wassers mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure, wodurch zugleich die positive Wärmetönung der Reaction beträchtlich erhöht wird. Es ergeben sich hieraus folgende praktische Verfahren zur Darstellung der Ester. Man destillirt das Gemenge der Säure oder ihres Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure. Oder (bei weniger flüchtigen Estern) man löst die Säure oder ihr Salz in überschüssigem Alkohol (oder den Alkohol in der Säure), leitet unter Erwärmen HCl-Gas ein, verdunstet den überschüssigen Alkohol und fällt den Ester mit Wasser. Sehr eingehend ist der Einfluss von Salzsäure auf die Esterbildung von Berthelot untersucht und auf die thermochemischen Ursachen zurückgeführt worden (6).

Ausführliche, für die chemische Mechanik wichtige Untersuchungen über die Esterbildung bei der Zusammenwirkung von Alkoholen mit organischen Säuren sind zuerst von Berthelot angestellt worden (7). Er constatirte, dass die Esterbildung, bei gewöhnlicher Temperatur und langsam verlaufend, durch Erhitzen sehr beschleunigt wird, dass aber stets eine Grenze der Esterbildung (s. oben)

eintritt, welche gleich ist der Grenze der umgekehrten Umsetzung der Ester durch die aequivalente Menge Wasser. Dieser Grenzzustand ist unabhängig von der Schnelligkeit der Reaction und der Temperatur, ist aber beeinflusst durch die relativen Mengen und theilweise auch durch die Natur des Alkohols und der Säure. Die Schnelligkeit der Reaction ist nach BERTHELOT bei den primären Grenzalkoholen (in Beziehung zu derselben Säure) nahezu constant, der Grenzwerth der Umwandlung beträgt (bei aequivalenten Mengen Alkohol und Säure) gegen 66 ¶ des Gemenges. Von der einfachen Annahme ausgehend, dass die Mengen Alkohol und Säure, welche sich in der Zeiteinheit verbinden (die Schnelligkeit der Reaction) proportional sind dem Produkt der reagirenden Massen, deren Menge successive abnimmt, stellte BERTHELOT 1862 eine Formel auf (8), aus welcher die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Zeitmomente und anderseits der Grenzwerth der Einwirkung berechnet werden kann. Eine ähnliche Formel ist von VAN T'HOFF abgeleitet worden (9). Die gleiche Formel gilt nach GULDBERG-WAAGE (10) und THOMSEN (11) für alle begrenzten Reactionen.

In neuester Zeit sind diese Untersuchungen über die Esterbildung von MENSCHUTKIN auf die verschiedenen homologen Reihen von ein- und mehrwerthigen Alkoholen, wie auch von Säuren ausgedehnt worden (12). Er wählt die Reactionstemperatur von 154—155°, bezeichnet die in der ersten Stunde gebildeten Estermengen als Anfangsgeschwindigkeit der Reaction und unterscheidet letztere als absolute und relative, je nachdem die gebildeten Estermengen auf die Gesammtmengen der reagirenden Körper oder nur auf den Grenzwerth der Esterbildung bezogen werden. Bei den primären Grenzalkoholen ist die Anfangsgeschwindigkeit nahezu gleich, ebenso der Grenzwerth (gegen 66 ¶ in Bezug auf Essigsäure); nur der Methylalkohol zeigt etwas grössere Werthe. Bei den secundären Alkoholen sind Anfangsgeschwindigkeit und Grenzwerth etwas geringer; bei den tertiären Alkoholen, zu denen auch die Phenole gerechnet werden können, sind beide Werthe sehr klein. Bei den homologen Fettsäuren findet mit steigendem Moleculargewicht (in der Combination mit Isobutylalkohol) eine ziemlich rasche Abnahme der Anfangsgeschwindigkeit statt (für Ameisensäure $CH_2O_2 = 61,7$, für Caprylsäure $C_8H_{16}O_2 = 30,8$); der Grenzwerth der Umsetzung nimmt dagegen zu ($CH_2O_2 = 64,2$, $C_8H_{16}O_2 = 70,8$). Die homologen Fettsäuren werden daher mit steigendem Moleculargewicht langsamer aber etwas vollständiger ätherificirt.

V. v. RICHTER.

Aethylbenzol*) $C_6H_5 \cdot C_2H_5$. Den Xylolen isomerer Kohlenwasserstoff, zuerst von FITTIG und TOLLENS (1) dargestellt durch Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol und Aethylbromid in ätherischer Lösung. Ausserdem entsteht

1) FITTIG u. TOLLENS, Ann. 131, pag. 310. 2) FRIEDEL u. CRAFTS, Compt. rend. 84, pag. 1394. 3) BALSOHN, Ber. 1879, pag. 2093. 4) BERTHELOT, Bull. soc. chim. (2) 9, pag. 284, 5) Ders., Compt. rend. 67, pag. 846. 6) WEIDEL u. CIAMICIAN, Ber. 1880, pag. 70. 7) CIAMICIAN, Wien. akad. Ber. 1880 II, pag. 346. 8) FITTIG, Ann. 156, pag. 246. 9) CANNIZZARO, Ann. 124, pag. 255. 10) EMMERLING u. ENGLER, Ber. 1871, pag. 147. 11) ENGLER u. BETHGE, Ber. 1874, pag. 1127. 12) BLYTH u. HOFMANN, Ann. 53, pag. 293. 13) FRIEDEL, Compt. rend. 67, pag. 1192. 14) FITTIG, Ann. 144, pag. 282. 15) BERTHELOT, Zeitschr. f. Ch. 1868, pag. 588. 16) THORPE, Ebend. 1871, pag. 130. 17) RADZISZEWSKI, Ber. 1873, pag. 493. 18) GRIMAUX, Ber. 1873, pag. 569. 19) GERHARDT u. CAHOURS, Ann. 35, pag. 67. 20) BREUER u. ZINCKE, Ber. 1878, pag. 1400. 21) BERTHELOT, Bull. soc. chim. (2) 6, pag. 295. 22) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 156, pag. 206. 23) RADZISZEWSKI, Ber. 1876, pag. 372. 24) EMMERLING u. ENGLER, Ber. 1873, pag. 1006. 25) RADZISZEWSKI, Ber. 1874, pag. 141. 26) WACHENDORF u. ZINCKE, Ber. 1877, pag. 1004. 27) CANNIZZARO, Ann. 119, pag. 254. 28) ERLENMEYER, Ber. 1880,

Aethylbenzol aus Aethyljodid und Benzol (2), sowie aus Aethylen und Benzol (3) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es bildet sich ferner neben anderen Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen von Styrol und von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure (4), sowie anscheinend bei der Einwirkung von freiem Wasserstoff auf Styroldampf (5). Es ist endlich aufgefunden im Knochentheer (6) und unter den Produkten der Einwirkung von Zinkstaub auf Aldehydharz (7). Bei 134° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8664 bei 22,5°. Durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure wird das Aethylbenzol zu Benzoesäure oxydirt, ohne dass Phenylessigsäure als intermediäres Produkt aufträte. Concentrirte Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff unter Bildung von zwei Sulfonsäuren. Chlorderivate mit Vertretung im Benzolkern sind nicht bekannt. Durch Einwirkung von Chlor in der Hitze entsteht:

α-Chloräthylbenzol (α-Phenyläthylchlorid) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, eine nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit (8). Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf α-Phenyläthylalkohol (9).

β-Chloräthyl-Benzol $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$ entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den secundären Phenyläthylalkohol (10), sowie beim Einleiten von Salzsäure in diesen Alkohol bei Gegenwart von Chlorcalcium (11). Farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, bei ungefähr 194° unter theilweiser Zersetzung siedend, mit kaltem Wasser sich nicht zersetzend.

Dichloräthyl-Benzol (Styroldichlorid) $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. Produkt der Addition von Chlor zu Styrol (12). Oelige Flüssigkeit, in der Hitze unter Salzsäureabspaltung sich zersetzend. Das isomere Acetophenonchlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ entsteht aus Acetophenon durch Phosphorpentachlorid (13).

Parabromäthylbenzol $C_6H_4Br \cdot C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Brom auf

pag. 308. 29) Hunaeus u. Zincke, Ber. 1877, pag. 1486. 30) Hunnius, Ber. 1877, pag. 2010. 31) Cannizzaro, Ann. 96, pag. 246. 32) Mann, Ber. 1881, pag. 1645. 33) Möller u. Strecker, Ann. 113, pag. 56. 34) Hesse, Ber. 1880, pag. 1817. 35) Kraut, Ann. 148, pag. 242. 36) Crum-Brown, Zeitschr. f. Ch. 1865, pag. 442. 37) Glaser u. Radziszewski, Zeitschr. f. Ch. 1868, pag. 140. 38) Zincke, Ber. 1869, pag. 738. 39) Salkowski, Ber. 1879, pag. 107, 648. 40) Ders., ebend., pag. 653. 41) Radziszewski, Ber. 1870, pag. 198. 42) Popoff, Ber. 1873, pag. 560. 43) Radziszewski, Ber. 1873, pag. 491. 44) Ders., ebend., pag. 390. 45) Ders., Ber. 1869, pag. 208. 46) Slawik, Ber. 1874, pag. 1056. 47) Bernthsen, Ber. 1875, pag. 692. 48) Weddige, Journ. p. Ch. (2) 7, pag. 99. 49) Hofmann, Ber. 1874, pag. 518. 50) Ders., ebend., pag. 1293. 51) Barbaglia, Ber. 1872, pag. 271. 52) Czumpelik, Ber. 1870, pag. 473. 53) Bernthsen, Ber. 1875, pag. 692. 54) Ders., ebend., pag. 1321. 55) Reimer, Ber. 1880, pag. 742. 56) Stöckenius, Ber. 1878, pag. 2002. 57) Tiemann, Ber. 1880, pag 381. 58) Plöchl, Ber. 1880, pag. 2120. 59) Radziszewski, Ber. 1870, pag. 648. 60) Bedson, Ber. 1880, pag. 574. 61) Gabriel u. Meyer, Ber. 1881, pag. 823. 62) Baeyer, Ber. 1878, pag. 583. 63) Simon, Annal. 31, pag. 266. 64) Theegarten, Ber. 1874, pag. 727. 65). Berthelot, Jahresber. 1866, pag. 515 u. ff. 66) Ders., Zeitschr. f. Ch. 1866, pag. 736. 67) Bötsch, Wien. akad. Ber. 82 II, pag. 479. 68) Howard, Zeitschr. f. Ch. 1860, pag. 594. 69) Gerhardt u. Cahours, Ann. 35, pag. 67. 70) Binder, Ber. 1877, pag. 519. 71) E. Kopp, Compt. rend. 21, pag. 1376. 72) Berthelot, ebend. 63, pag. 818. 73) van't Hoff, Ber. 1876, pag. 5, 1340. 74) Kowalewsky, Ann. 120, S. 66. 75) Erlenmeyer, Ann. 135, pag. 122. 76) Krakau, Ber. 1878, pag. 1259. 77) Erlenmeyer, Ber. 1879, pag. 1609. 78) Glaser, Ann. 154, pag. 163. 79) Friedel u. Balsohn, Ber. 1879, pag. 2150. 80) Stenhouse, Ann. 55, pag. 3; 57, pag. 79. 81) Glaser, Ann. 147, pag. 84. 82) Dyckerhoff, Ber. 1877, pag. 120. 83) Alexejeff, Ber. 1873, pag. 1209. 84) Glaser, Zeitschr. f. Ch. 1869, pag. 97. 85) Friedel, ebend. 1869, pag. 123. 86) Berthelot, Compt. rend. 67, pag. 952. 87) Friedel u. Balsohn, Bull. soc. chim. 35, pag. 54. 88) Glaser, Ber. 1869, pag. 422 89) Morgan, Jahresber. 1876, pag. 398.

Aethylbenzol in der Kälte, bei Gegenwart von Jod erhalten (14). Siedep. 199°. Spec. Gew. 1,34 bei 13,5°. Auf siedendes Aethylbenzol einwirkend bildet Brom das

β-Bromäthyl-Benzol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ (Styrolylbromid) (15, 16). Dieselbe Verbindung entsteht bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf kalten Aethylbenzolalkohol (11). An der Luft rauchende und allmählich sich bräunende Flüssigkeit, unter 500 Millim. Druck bei 148—152° siedend, bei gewöhnlichem Luftdruck nur unter erheblicher Zersetzung grösstentheils zwischen 180 und 190° destillirend, wobei unter Abspaltung von Bromwasserstoff Styrol gebildet wird.

Dibromäthyl-Benzol (Styroldibromid) $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ entsteht beim Bromiren von siedendem Aethylbenzol (17, 18), durch Addition von Brom zu Styrol (19, 12) und durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das α-Pinakolin des Styrolenalkohols (20). Farblos, fest, bei 74° schmelzend, über 200° fast ohne Zersetzung siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus letzterem in Nadeln oder Blättchen krystallisirend.

Dijodäthyl-Benzol (Styroldijodid) $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2J$. Krystallisirbare Verbindung, welche sich nach dem Schütteln von Styrol mit einer concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium auf Wasserzusatz ausscheidet. Leicht löslich in Aether und Kohlenwasserstoffen, allmählich in Jod und Metastyrol zerfallend (21). Durch Auflösen von Aethylbenzol in kalter, rauchender Salpetersäure entstehen zwei flüssige Mononitroderivate $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot C_2H_5$ die durch wiederholtes Fractioniren getrennt werden können und sich durch Reduktionsmittel in die entsprechenden, ebenfalls flüssigen Amidoverbindungen überführen lassen (22):

Ortho-Nitroäthylbenzol. Siedep. 227—228°, Spec. Gew. 1,126 bei 24,5°.

Para-Nithroäthylbenzol. Siedep. 245—246°, Spec. Gew. 1,124 bei 25°.

Ortho-Amidoäthylbenzol. Siedep. 210—211°, Spec. Gew. 0,975 bei 22°. Das durch anhaltendes Kochen dieser Base mit Eisessig erhaltene Acetylderivat ist krystallisirbar, leicht löslich in heissem Wasser, siedet bei 304—305°.

Para-Amidoäthylbenzol. Siedep. 213—214°, Spec. Gew. 0,975 bei 22°. Giebt ein in heissem Wasser schwer lösliches, bei 94° schmelzendes und bei 315—317° siedendes Acetylderivat.

α-Phenyläthylalkohol (Alphatoluylalkohol, primärer Aethylbenzolalkohol) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (23) bildet sich bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Phenylessigsäurealdehyd in wässerigem Alkohol. Bei 212° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch, mit Wasser nicht mischbar. Spec. Gew. 1,0337 bei 21°. Giebt bei gemässigter Oxydation Phenylessigsäure. Der durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 150° darstellbare Essigester siedet bei 224°.

β-Phenyläthylalkohol (secundärer Acetophenonalkohol. Secundärer Aethylbenzolalkohol.) $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ entsteht neben seinem Pinakon bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon (24). Aus dem β-Bromäthylbenzol lässt er sich durch Darstellung seines Essigesters mittelst Silberacetat und Verseifung desselben mit Natronlauge gewinnen (25). Bei 203° siedende Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch, unlöslich in Wasser. Spec. Gew. 1,013. Giebt bei gemässigter Oxydation Acetophenon.

Der Essigester ist eine unter partiellem Zerfall in Essigsäure und Styrol bei 213—216° siedende, jasminähnlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,05 bei 17°.

Das Pinakon $(C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH_3)_2$ krystallisirt aus Weingeist in spiessigen Nadeln, die bei 120° schmelzen (10, 24).

Phenylglycol (Styrolenalkohol) $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (26). Aus Styrol-

dibromid durch Behandeln mit essigsaurem Kalium oder benzoësaurem Silber und Verseifen des entstandenen Aethers. Krystallisirt aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol in feinen, seideglänzenden, geruchlosen Nadeln, die bei 67—68° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unverändert destillirbar. Giebt mit Säurechloriden oder -anhydriden die entsprechenden Aether.

Das Diacetat ist eine schwach aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit.

Das Dibenzoat bildet feine, sublimirbare Nadeln, die bei 96—97° schmelzen.

Phenyläthylaldehyd (Alphatoluylaldehyd) — $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ — ist dargestellt durch trockne Destillation von phenylessigsaurem und ameisensaurem Calcium (23, 27), entsteht auch bei sehr gemässigter Oxydation des α-Phenyläthylalkohols (23), sowie durch Wasserabspaltung aus dem Phenylglycol beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure (20), ferner aus der Phenylbrommilchsäure, und somit auch aus der Phenyldibrompropionsäure, beim Kochen mit Wasser (28), endlich bei der Destillation des phenyloxyacrylsauren Natriums mit verdünnter Schwefelsäure (28). Unter theilweiser Zersetzung bei 203—207° siedende, ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Spec. Gew. 1,085. Reducirt Silbersalze. Bildet mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallisirbare Verbindung. Das isomere (oder polymere)

α-Pinakolin des Styrolenalkohols $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2$ (mit O an CH und CH_2 gebunden) bildet sich vorwiegend, wenn Phenylglycol nur kurze Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Dickes, schwach gelbliches Oel, unter 50 Millim. Druck bei 260° siedend (20). Die dritte isomere Verbindung ist das

Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (s. unter »Ketone«).

Benzoylcarbinol (Acetophenonalkohol) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ entsteht durch Oxydation des Phenylglycols mit verdünnter Salpetersäure (29), sowie aus dem Acetophenonbromid ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$) durch Ueberführung in den Essigäther und Verseifen desselben mit kohlensaurem Kalium (30). Krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Weingeist in wasserhaltigen, grossen Blättern, die bei 73—74° schmelzen, aus Alkohol oder Aether in derben, sechsseitigen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 85—86° liegt. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Bildung von Benzaldehyd. Es wirkt stark reducirend und giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen.

Der Essigester bildet rhombische Tafeln, die bei 49° schmelzen.

Der Benzoësäureester schmilzt bei 117°. Durch weitere Oxydation geht das Benzoylcarbinol über in die

Benzoylameisensäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ (s. unter »Ketonsäuren«).

Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zuerst dargestellt durch Kochen ihres Nitrils, des Benzylcyanids, mit Alkalien (31). Für die praktische Gewinnung der Säure benutzt man ausschliesslich diesen Weg, indem man Benzylchlorid in alkoholischer Lösung mit Cyankalium erhitzt, die abgegossene alkoholische Flüssigkeit bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung mit concentrirter Kalilauge kocht und nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der Lösung des zurückbleibenden Salzes die Phenylessigsäure durch Salzsäure fällt (32). Die Säure entsteht ausserdem neben Methylalkohol und Oxalsäure beim Kochen der Vulpinsäure mit Barytlösung (33), neben Oxalsäure beim Erhitzen des Calycins mit gesättigter Kalilauge (34) und neben Ameisensäure beim Schmelzen der Atropasäure mit Kaliumhydroxyd (35). Sie ist aus der Phenylglycol-

säure durch direkte Reduction mit Jodwasserstoff (36) oder durch Ueberführung derselben in Phenylbromessigsäure und Reduktion der letzteren durch Natriumamalgam dargestellt worden (37). Synthetisch erhält man sie durch Erhitzen von Monobrombenzol mit Monochloressigester und Kupfer auf 180—200° (38). Die Phenylessigsäure befindet sich unter den Produkten der Fäulniss von Eiweisskörpern (39). Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser und besonders in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie krystallisirt in grossen, dünnen Blättern. Schmelzp. 76,5°. Siedep. 265,5° (cor.). Durch Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt, im Organismus in die der Hippursäure analoge Phenacetursäure (40) übergeführt.

Die Salze, welche die Säure mit den Alkalimetallen, mit Calcium und Barium bildet, sind sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Das Kupfersalz ist ein hellgrüner Niederschlag, das Silbersalz bildet farblose, in heissem Wasser lösliche Blättchen. Durch trockne Destillation wird aus dem Barium- oder Calciumsalz Dibenzylketon erhalten (41, 42). Ein Gemisch von phenylessigsaurem und essigsaurem Baryum giebt Methylbenzylketon (41), ein solches von phenylessigsaurem und benzoësaurem Calcium Phenylbenzylketon (43). Mit Schwefel trocken destillirt liefert das phenylessigsaure Baryum Stilben (44).

Phenylessigsäure-Methylester (45) ist eine bei 220° siedende, schwach riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,044 bei 16°.

Der Aethylester siedet bei 226°. Spec. Gew. 1,031.

Der Benzylester siedet bei 317—319°. Spec. Gew. 1,101.

Phenylacetylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$ entsteht beim Zusammenreiben der Säure mit Phosphorpentachlorid (33). Schwere, rauchende Flüssigkeit. Mit Ammoniak giebt sie das

Phenylessigsäure-Amid (Phenylacetamid) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, welches ausserdem durch Erhitzen des Phenylessigester mit Ammoniak auf 150°, oder von Benzylcyanid mit gleichen Molekülen Wasser auf 250° (47) oder von Benzylcyanid mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung (48) erhalten wird. Farblose, bei 154° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Siedep. 181—184°.

Phenylessigsäure-Nitril (Benzylcyanid) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ Hauptbestandtheil des ätherischen Oels von *Tropaeolum majus* (49) und von *Lepidium sativum* (50). Entsteht beim Kochen von Benzylchlorid mit alkoholischer Lösung von Cyankalium (51). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch. Siedep. 232° (cor.). Spec. Gew. 1,0146 bei 18°. Durch Behandlung mit höchst concentrirter Salpetersäure und Fällen mit Wasser entsteht:

Para-Nitrobenzylcyanid $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$ (41, 52). Es krystallisirt aus Alkohol in Blättern oder langen Nadeln. Schmelzp. 114°. Mit alkoholischen Alkalilösungen giebt diese Verbindung eine intensiv rothe Färbung, die durch Säuren in eine grüne verwandelt wird. Bei der Reduktion durch Zinn oder Zink und Salzsäure bildet sich das

Para-Amidobenzylcyanid $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$, welches aus seinem in kaltem Alkohol schwer löslichen, in Tafeln krystallisirenden, salzsauren Salze durch Schütteln mit Natronlauge und Aether abgeschieden wird und beim Verdunsten des letzteren in schuppigen Aggregaten krystallisirt (52). Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Benzylcyanid entsteht allmählich:

Phenacetothiamid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. Aus Alkohol in dicken Prismen

krystallisirend, die bei 97° schmelzen (53). Bei Luftzutritt bildet sich gleichzeitig das unterschwefligsaure Salz einer als

Phenylacediamin bezeichneten Base $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CNH \cdot NH_2$ (54), welche in Alkohol und Aether leicht lösliche, nicht unzersetzt sublimirbare Blättchen bildet. Durch Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 150—170° entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff

Dicyanstilben (Schmelzp. 158°) (55).

Substitutionsprodukte der Phenylessigsäure: Chlor und Brom, in der Kälte auf die Phenylessigsäure einwirkend, treten an den Benzolring, in der Hitze wesentlich in die Seitenkette.

Para-Chlorphenylessigsäure $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Chloriren der trocknen Säure im Sonnenlicht darstellbar, bildet kleine, bei 68° schmelzende Prismen (45).

Phenylchloressigsäure $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ ist am leichtesten durch Erhitzen der Phenylglycolsäure mit Salzsäure auf 140° zu erhalten (45). Rhombische Tafeln. Schmelzp. 78°. Salze sehr unbeständig. Bei der Behandlung mit trocknem Chlor im Sonnenlicht giebt die Säure u. a.:

Phenyldichloressigsäure $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. Quadratische, bei 69° schmelzende Tafeln (45).

Para-Bromphenylessigsäure $C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ krystallisirt in Prismen, die bei 76° schmelzen (45).

Phenylbromessigsäure $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, durch Bromiren der Phenylessigsäure bei 150° (45) oder durch Erhitzen von Phenylglycolsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 120° zu erhalten (37), schmilzt bei 82°. Sie giebt beim Kochen mit Natronlauge wieder Phenylglycolsäure (Mandelsäure) $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (s. unter »Alkoholsäuren«).

Phenylamidoessigsäure $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ entsteht beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Ammoniak auf 110° (56).

Ihr Nitril $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$, aus welchem sie durch Kochen mit Salzsäure ebenfalls gewonnen werden kann, bildet sich beim Digeriren des Benzaldehydcyanhydrins $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ mit Ammoniak (57), sowie bei der Behandlung des aus Hydrobenzamid und Blausäure entstehenden Diimidonitrils mit wässriger Salzsäure (58). Die Säure bildet perlmutterglänzende Schuppen, bei 256° schmelzend, aber, in grösserer Menge erhitzt, schon vorher unter theilweiser Zersetzung sublimirend. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien und in Säuren. Mit den letzteren entstehen gut krystallisirbare Verbindungen, während beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung die Säure sich im freien Zustande abscheidet. Rauchende Salpetersäure erzeugt, in der Kälte auf Phenylessigsäure einwirkend, das Para- und daneben in geringerer Menge das Ortho-Nitroderivat (45, 59, 60). Für die Trennung derselben benutzt man die grössere Löslichkeit der Orthonitrosäure und ihres Baryumsalzes.

Para-Nitrophenylessigsäure $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ krystallisirt aus Alkohol in fast weissen, bei 150—151° schmelzenden Prismen. Ihr Methylester schmilzt bei 55°, der Aethylester bei 64°.

Ortho-Nitrophenylessigsäure bildet bei 137—138° schmelzende Blättchen. Die bei 160° schmelzende

Ortho-Para-Dinitrophenylessigsäure $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht aus der Paranitrosäure durch Salpeterschwefelsäure. Sie zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Dinitrotoluol und Kohlensäure. Die entsprechende

Zersetzung erleiden auch, namentlich in der Wärme, die Lösungen ihrer Salze (59, 61). Ihr bei 35° schmelzender Aethylester giebt hingegen beim Erhitzen keine Kohlensäure ab. Die Para-Nitrophenylessigsäure wird durch Zinn und Salzsäure zur

Para-Amidophenylessigsäure reducirt, welche weisse, perlmutterglänzende, in Alkohol und heissem Wasser ziemlich lösliche, bei 200° schmelzende Blättchen bildet, — durch Schwefelammonium zur

Para-Azophenylessigsäure $(C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ die aus heissem Wasser in langen, strohgelben, bei 138° schmelzenden Blättern krystallisirt. Die Reduktion der Ortho-Nithrophenylessigsäure durch Zinn und Salzsäure führt nicht zu der eigentlichen Orthoamidosäure, sondern zu ihrem inneren Anhydrid, dem Oxindol $C_6H_4 \langle {NH \atop CH_2 \cdot CO} \rangle$ (62), welches zuerst durch Reduktion des Dioxindols (aus Isatin) erhalten wurde. Hat man ein Gemenge der beiden Nitrophenylessigsäuren der Reduktion unterworfen, so lässt sich die Para-Amidosäure durch kohlensaures Baryum sättigen und danach das Oxindol mit Aether ausschütteln. (S. unter »Indigo«.)

Para-Ortho-Amidonitrophenylessigsäure $C_6H_3(NH_2)(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ wurde durch Reduktion der Dinitrosäure mittelst Schwefelammonium erhalten (61). Lange, breite, rothbraun bis rothgelb gefärbte Nadeln, bei 184 bis 186° schmelzend, leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ihr Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind. Durch Zinn und Salzsäure werden beide Nitrogruppen der Dinitrophenylessigsäure zu Amidogruppen reducirt; dabei treten aber aus den beiden in der Orthostellung befindlichen Seitenketten die Elemente des Wassers aus, so dass ein von den Entdeckern als

Para-Amidooxindol bezeichnetes Isomeres des Baeyer'schen Amidooxindols entsteht, von der Zusammensetzung: $C_6H_3(NH_2) \langle {NH \atop CH_2 \cdot CO} \rangle$ (61). Dasselbe scheidet sich aus heissem Wasser in langen, spiessigen Krystallen ab, die sich beim Erhitzen dunkel färben und dann bei ungefähr 200° schmelzen. Mit Säuren vereinigt es sich zu krystallisirbaren Salzen.

In demselben Verhältniss wie zum Aethan das Aethylen und das Acetylen, stehen zu dem Aethylbenzol (Phenyläthan) die beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, welche man nach jener Analogie als Phenyläthylen und Phenylacetylen bezeichnet, und in welche das Aethylbenzol durch Eliminirung von zwei resp. vier Wasserstoffatomen in verschiedener Weise übergeführt werden kann:

Phenyläthylen $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ (Styrol, Cinnamol, Vinylbenzol). Kommt fertig gebildet vor im Storax (63) und in geringer Menge in dem Sumatra-Benzoëharz (64). Entsteht häufig neben Benzol etc. durch Einwirkung von Glühhitze auf andere Kohlenwasserstoffe (65), so aus Acetylen, Aethylen und ihren Gemengen mit Benzoldampf, aus Toluol, Xylol und besonders aus Aethylbenzol (15). Es ist dementsprechend ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls (66). Aus Perubalsam wurde es durch trockne Destillation mit Bimsstein, aus Drachenblut bei der trocknen Destillation für sich oder mit Zinkstaub erhalten (67). Es entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Zimmtsäure $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H)$ bei sehr langsamer Destillation (68), bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes oder, mit Benzol verunreinigt, beim Destilliren der Säure mit überschüssigem Kalk oder Baryt (69). Es wird ferner aus dem β-Bromäthylbenzol (Styrolylbromid) erhalten durch Erhitzen mit Kalilauge (15) und entsteht durch eine einfache, schon in der Kälte glatt verlaufende Reaktion aus der Brom- oder

Jod-Hydrozimmtsäure beim Behandeln mit Sodalösung (70). Für die praktische Gewinnung ganz reinen Styrols eignet sich die Zersetzung der Bromhydrozimmtsäure. Diese braucht nicht rein dargestellt zu werden. Es genügt, gepulverte Zimmtsäure einige Tage mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Berührung zu lassen und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Sodalösung zu behandeln, wobei sich das Styrol an der Oberfläche ansammelt. Aus dem Storax, welcher übrigens sehr verschiedene Mengen Styrol enthält, gewinnt man dieses durch Destillation mit Wasserdämpfen, nachdem man die freie Zimmtsäure des Balsams durch Zusatz von kohlensaurem Natrium gebunden hat. Das auf dem Destillat schwimmende Oel wird durch Chlorcalcium getrocknet und vorsichtig rectificirt. Das reine Styrol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Benzol und an Naphtalin erinnert. Siedep. 145° Spec. Gew. 0,925 bei 0°, 0,876 bei 16°. Optisch inaktiv. Mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar. Es löst Phosphor und Schwefel. Beim Aufbewahren geht das Styrol allmählich, rasch beim Erhitzen auf 200°, in das polymere, feste Metastyrol über. Diese Polymerisirung wird begünstigt durch Licht, verhindert durch sehr geringe Mengen Brom, Jod, Schwefel. Beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure auf 150—240°, oder beim Behandeln mit kalter, concentrirter Schwefelsäure polymerisirt sich das Styrol zu dem flüssigen Distyrol, ohne Bildung von Metastyrol. Die vermeintliche Verschiedenheit von Styrol verschiedener Herkunft hat sich als irrthümlich herausgestellt (71, 72, 73). Durch Chromsäure oder Salpetersäure wird das Styrol zu Benzoësäure oxydirt. Mit Jodwasserstoff erhitzt giebt es Aethylbenzol. In glühenden Röhren entsteht aus Styroldampf Acetylen und Benzol.

Metastyrol $(C_8H_8)_n$ farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende, harte, amorphe Masse, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether nur wenig löslich. Beim Erhitzen erweicht es und giebt in höherer Temperatur wieder Styrol, neben etwas Distyrol. Es scheint fertig im Storax vorzukommen (74).

Distyrol $C_{16}H_{16}$. Farbloses, zähes Oel, in Wasser untersinkend, nahe über 300° wesentlich unverändert siedend. Es ist enthalten in dem hochsiedenden Theil des mit Schwefelsäure geschüttelten leichten Steinkohlentheeröls. Als ungesättigte Verbindung lässt das Styrol sich zwei Atome der Halogene addiren und bildet damit Disubstitutionsprodukte des Aethylbenzols. Aus dem so entstehenden Styroldichlorid und -dibromid erhält man durch Erhitzen derselben für sich oder mit Kalk oder alkoholischer Kalilauge diejenigen (α) Monosubstitutionsprodukte des Styrols, in welchen dem Halogenatom kein Wasserstoff benachbart ist:

α-Chlorstyrol $C_6H_5\cdot CCl:CH_2$, auch aus dem zweiten Dichloräthylbenzol, dem Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon durch alkoholische Kalilauge darstellbar (77), ist ein schweres Oel von zu Thränen reizendem Geruch, nicht unzersetzt destillirbar (78). Mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge erhitzt giebt es, wie die folgende Verbindung, Acetenylbenzol.

α-Bromstyrol — $C_6H_5\cdot CBr:CH_2$ —, ein der vorigen Verbindung ähnliches, gelbliches, nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel (78). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser liefert es Acetophenon (79).

Die isomeren β-Substitutionsprodukte bilden sich bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf heisse Lösungen zimmtsaurer Alkalien (80, 78). Es sind unzersetzt destillirbare, angenehm nach Hyazinthen riechende Flüssigkeiten. Durch alkoholische Kalilauge werden sie in der Hitze verharzt:

β-Chlorstyrol $C_6H_5\cdot CH:CHCl$ Siedep. 199°.

β-Bromstyrol $C_6H_5 \cdot CH:CHBr$ Siedep. 228°. Letzteres bildet sich besonders leicht aus der Dibromhydrozimmtsäure durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Natronlauge (81, 28).

α-β-Dichlorstyrol $C_6H_5 \cdot CCl:CHCl$ wird als Zersetzungsprodukt des zunächst entstehenden Trichloräthylbenzols gewonnen, wenn man Monochloracetophenon mit Phosphorpentachlorid erwärmt. Bei 225—230° siedende Flüssigkeit (82).

Ein Nitrostyrol $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH_2$ entsteht bei der Einwirkung raüchender Salpetersäure auf Styrol und lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen abscheiden (12, 63). Es krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen von zu Thränen reizendem, zimmtartigen Geruch und blasenziehender Wirkung auf die Haut. Schmelzp. 56—57° (83).

Phenylacetylen (Acetenylbenzol) $C_6H_5 \cdot C \vdots CH$. Dargestellt durch Erhitzen der Phenylpropiolsäure ($C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$) oder ihres Baryumsalzes mit Wasser auf 120° (84), sowie durch Einwirkung concentrirter alkoholischer Kalilauge bei 120° auf Styroldibromid (84) oder Acetophenonchlorid (85), beziehungsweise auf das zunächst daraus entstehende α-Brom- oder α-Chlorstyrol. Ausserdem entsteht es in Rothglühhitze aus Styrol, ebenso neben Styrol aus Aethylbenzol oder einem Gemenge von Aethylen und Benzoldampf (86) und in reichlicher Menge beim Ueberleiten von dampfförmigem Styroldibromid über schwach glühenden Kalk (17). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Siedep. 140°. Beim Lösen in Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Volumen Wasser versetzt ist, geht das Phenylacetylen durch Addition von Wasser in Acetophenon über, welches durch Wasserzusatz abgeschieden werden kann (87). Wie die übrigen Glieder der Acetylenreihe besitzt der Kohlenwasserstoff die Fähigkeit, mit Metallen Verbindungen einzugehen (88). Natrium bildet mit der ätherischen Lösung die Verbindung C_8H_5Na. Sie scheidet sich als weisses Pulver ab, welches an der Luft verglimmt, mit Wasser in Phenylacetylen und Natriumhydroxyd zerfällt, mit Kohlensäure das Natriumsalz der Phenylpropiolsäure bildet und durch Jodäthyl Aethylphenylacetylen liefert (89). Die Kupferverbindung $(C_8H_5)_2Cu_2$ entsteht als gelber Niederschlag beim Mischen einer verdünnten weingeistigen Lösung des Kohlenwasserstoffes mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Sie ist, wie die ebenso entstehende, weisse Silberverbindung, nicht explosiv. Salzsäure regenerirt den Kohlenwasserstoff. Wird die Kupferverbindung unter Luftzutritt mit alkoholischem Ammoniak geschüttelt, so zersetzt sie sich in Kupferoxydul und

Diacetenylbenzol $C_{16}H_{10} = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$, welche sich beim Verdünnen mit Wasser in schönen, glänzenden Nadeln ausscheidet (88). Schmelzpunkt 97°. Mit Pikrinsäure giebt dieser Kohlenwasserstoff eine gut krystallisirende, bei 108° schmelzende Verbindung. Mit vier Molekülen Brom addirt er sich zu einer zähen Masse. Durch verdünnte Salpetersäure wird er nicht angegriffen, durch concentrirte verharzt, durch Schwefelsäure bei gelinder Wärme verkohlt.

OSCAR JACOBSEN.

Aethylen und Derivate*).

Aethylen, ölbildendes Gas, Elayl. $CH_2 \cdot CH_2$ bildet sich häufig bei der trockenen Destillation organischer Körper, z. B. des Fettes, Kautschuks, der

*) 1) OPPENHEIM u. PRECHT, Ber. 9, pag. 325. 2) WÖHLER, Ann. 91, pag. 127. 3) ERLENMEYER u. BUNTE, Ann. 168, pag. 64; 192, pag. 244. 4) SABANEJEFF, Ber. 9, pag. 1810. 5) BERTHELOT, GMELIN, Suppl. I., pag. 352. 6) MERZ u. WEITH, Ber. 6, pag. 1517. 7) SAUSSURE, GMELIN IV., pag. 523. 8) FARADAY, GMELIN IV., pag. 522. 9) MAGNUS, GMELIN, Suppl. I.,

Steinkohlen, daher sein Vorkommen im Leuchtgas. Viele flüchtige Verbindungen, wie Alkohol, Aether (s. d.), Essigäther (1) erzeugen, wenn ihr Dampf durch eine glühende Röhre geleitet wird, Aethylen.

Aus Alkohol lässt sich Aethylen durch verschiedene wasserentziehende Mittel, wie Phosphorsäure, geschmolzene Borsäure, Chlorzink hervorbringen.

Die Darstellung geschieht am besten durch Schwefelsäure (2). Man mischt 1 Vol. Alkohol mit 3—4 Vol. Schwefelsäure und fügt so viel Sand hinzu, dass die Masse breiig wird, wodurch zu starkes Schäumen beim Erhitzen verhütet wird. Das beim Erwärmen sich entwickelnde Gas, welches noch mit Kohlensäure und schwefliger Säure verunreinigt ist, wird durch Waschen mit Natronlauge und conc. Schwefelsäure gereinigt. Zur Darstellung im Grossen eignet sich ein Verfahren, bei welchem ein Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol continuirlich in das Gefäss, in welchem die Reaction sich vollzieht, in dem Maasse nachtropft, als Aethylengas sich entwickelt (3).

Aethylengas entsteht auch bei der Behandlung von Aethylenbromid mit körnigem Zink (4), beim Glühen eines Gemenges von Wasserstoff und Tetrachloräthylen (5), beim Erhitzen von Natriumäthylat (6). Das Aethylen ist ein farbloses Gas vom spec. Gew. 0·9784 (7), welches sich bei — 1° unter einem Druck von 42½ Atmosphären verflüssigen lässt (8). Wasser absorbirt bei 0° etwa 0·25 Vol., Alkohol 3·6 Vol. des Gases. Aethylen brennt mit stark leuchtender Flamme. Bei Weissgluth wird es zerlegt in Wasserstoff und Kohle (9); bei Rothgluth entsteht vorwiegend Sumpfgas, Wasserstoff (9), Aethan (13), Acetylen (10), bei nicht

pag. 150. 10) BERTHELOT, ibid. 11) BERTHELOT, Ann., Suppl. 6, pag. 247. 12) V. WILDE, Ber. 7, pag. 357, 354. 13) BERTHELOT, Ann. 139, pag. 277. 14) MULDER u. BREMER, Ber. 11, pag. 1958. 15) CARIUS, Ann. 126, pag. 195. 16) BUTLEROW u. GORJAINOW, Ber. 6, pag. 196. 17) OTHMAR u. ZEIDLER, Jahresb. d. Ch. 1879, pag. 359. 18) AKESTORIDES, J. pr. Ch. [2] 15, pag. 62. 19) HOUZEAU u. RENARD, Ann. 170, pag. 124. 20) KACHLER, Ber. 2, pag. 510. 21) CHOJNACKI, Ztschr. d. Ch. 1870, pag. 419. 22) BIRNBAUM, Ann. 145, pag. 70. 23) ZEISE, POGG., Ann. 21, pag. 498; 40, pag. 249. 24) ROBIQUET u. COLIN, GMELIN IV., pag. 695. 25) LIMPRICHT, Ann. 94, pag. 245. 26) WÖHLER, POGG. 13, pag. 297. 27) HOFMANN, Ann. 115, pag. 266. 28) KRÄMER, Ber. 3, pag. 259. 29) BRÜHL, Ann. 203, pag. 10. 30) TAWILDARAW, Ann. 176, pag. 14; Ber. 13, pag. 2403. 31) REBOUL, Ann. 155, pag. 31. 32) REGNAULT, Ann. chim. phys. [2] 59, pag. 359. 33) PIERRE, GMELIN, Suppl. I., pag. 193. 34) SAWITSCH, GMELIN, Suppl. I., pag. 193. 35) CARIUS, Ann. 131, pag. 173. 36) NEVOLÉ, Ber. 9, pag. 447. 37) SOROKIN, Ztschr. d. Ch. 1870, pag. 519. 38) LÖSSNER, J. pr. Ch. [2] 13, pag. 421. 39) FARADAY, REGNAULT, GMELIN IV., pag. 682. 40) SEMENOFF, Handwörterb. d. Ch. I., pag. 156. 41) ARONSTEIN u. KRAMPS, Ber. 13, pag. 489. 42) WANKLYN u. TANN, Ann. 112, pag. 201. 43) REGNAULT, GMELIN IV., pag. 885. 44) GEUTHER, Ann. 105, pag. 321. 45) WÜRTZ u. FRAPOLLI, Compt. rend. 47, pag. 418. 46) BAUMANN, Ann. 163, pag. 318, 313. 47) JUNGFLEISCH u. BERTHELOT, Ann., Suppl. 7, pag. 253. 48) REGNAULT, GMELIN IV., pag. 889. 49) KRÄMER, Ber. 3, pag. 261. 50) FISCHER, GMELIN, Suppl. I., pag. 350. 51) REGNAULT, GMELIN IV, pag. 906. 52) GEUTHER, Ann. 107, pag. 212. 53) PIERRE, GMELIN, Suppl. I., pag. 352. 54) MALAGUTI, GMELIN IV., pag. 907. 55) PATERNO, Ber. 5, pag. 1054; 11, pag. 750. 56) HENRY, Ber. 12, pag. 1838. 57) GLÖCKNER, Ann., Suppl. 7, pag. 109. 58) BEILSTEIN, Jahresb. d. Ch. 1861, pag. 609. 59) LWOW, Ber. 11, pag. 1259. 60) REBOUL, Ann. 155, pag. 29, 212. 61) SABANEJEFF, Ber. 9, pag. 1441. 62) ANSCHÜTZ, Ber. 12, pag. 2074. 63) TAWILDAROW, Ann. 176, pag. 22. 64) DEMOLE, Ber. 11, pag. 316, 1307. 65) SAWITSCH, GMELIN, Suppl. I., pag. 338. 66) SABANEJEFF, Ann. 178, pag. 122. 67) LÖWIG, Handwörterb. d. Ch. II., pag. 247. 68) LENNOX, Ann. 122, pag. 126. 69) MERZ u. WEITH, Ber. 11, pag. 2238. 70) E. KOPP, GMELIN IV., pag. 880. 71) GUSTAVSON, Ber. 7, pag. 731. 72) SABANEJEFF, Ann. 178, pag. 118. 73) HUGO MÜLLER, Ann., Suppl. III., pag. 287. 74) DEMOLE u. DÜRR, Ber. 11. pag. 1303. 75) DENZEL, Ann. 195, pag. 206, 208. 76) DENZEL, Ber. 12, pag. 2208. 77) DEMOLE, Ann. 173, pag. 122.

zu hoher Temperatur auch Benzol, Styrol, Naphtalin (11). Unter dem Einfluss der elektrischen Entladung condensirt sich Aethylen zu einer farblosen Flüssigkeit (12).

Beim Glühen von Aethylen mit Wasserstoff (13), wie auch bei Gegenwart von Platinschwarz (12) verwandelt sich Aethylen in Aethan. Gemenge von Aethylen und Sauerstoff explodiren beim Entzünden aufs Heftigste. Ein Gemenge von 2 Vol. Aethylen und 4 Vol. Chlor verbrennt beim Entzünden unter Abscheidung von Russ. In der Kälte vereinigt sich Aethylen direkt mit Chlor und Brom. Ebenso vereinigt es sich mit Bromwasserstoff zu Bromäthyl, mit Jodwasserstoff zu Jodäthyl. Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylen (je 2 Mol.) entsteht eine Verbindung, $C_4H_6Cl_2O_2$, welche bei 140—145° siedet, und wahrscheinlich das Monochloracetin des Aethylenchlorhydrins: $C_2H_4ClO(CO \cdot CH_2Cl)$ ist, da sie durch siedendes Wasser in Monochloressigsäure und Chlorhydrin zerfällt (14). Wasserstoffsuperoxyd und Aethylen verbinden sich zu Glycol (15). Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt das Gas unter Bildung von Carbylsulfat, $C_2H_4(SO_3)_2$ (s. d.); rauchende Schwefelsäure erzeugt Aethionsäure, conc. Schwefelsäure bei 160—170° (16) Aethylschwefelsäure. Mit 4 § Lösung von übermangansaurem Kali oxydirt sich Aethylen zu Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure; in schwefelsaurer Lösung wird nur wenig Oxalsäure gebildet. Chromsäure erzeugt Oxalsäure, Essigsäure, daneben Ameisensäure, Kohlensäure und etwas Aldehyd (17). Rauchende Salpetersäure liefert Oxalsäure und Wasser (18). Ein Gemenge von Aethylen mit stark ozonisirtem Sauerstoff ist explosiv. (19).

Aethyleneisenchlorür, $C_2H_4 \cdot FeCl_2 + 2H_2O$, entsteht beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Eisenchlorid unter Zusatz von etwas in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor auf 140—150°. Farblose Prismen oder Blättchen (20).

Aethyleneisenbromür, $C_2H_4 \cdot FeBr_2 + 2H_2O$, bildet sich bei der Einwirkung von Aethylen auf eine conc. Lösung von Eisenbromür. Zerfliessliche fast farblose Krystalle (21).

Aethylenplatinchlorür entsteht bei der Einwirkung von Aethylen auf eine concentrirte salzsaure Lösung von Platinchlorür (22). Die Verbindung stimmt mit jener überein, welche sich beim Erwärmen von Platinchlorid mit Weingeist bildet (23).

Bei beiden Reactionen entsteht zugleich ein zartes, schwarzes Pulver, welches beim Glühen verpufft.

Aethylenplatinchlorür bleibt beim Vedunsten der Lösung als braune, gummiartige Masse zurück, welche beim Erhitzen sich unter Anschwellung und Abscheidung von metallischem Platin zersetzt. Sie bildet, wie das Platinchlorid selbst, Doppelsalze mit den Chloriden des Ammoniums, Kaliums. Besonders gut krystallisirt die Verbindung, $KCl \cdot C_2H_4 \cdot PtCl_2 + H_2O$, in gelben, glänzenden Krystallen (22), eine analoge Bromverbindung ist ebenfalls bekannt (21).

Aethylenchlorid, Elaylchlorür, Oel der holländischen Chemiker. $C_2H_4Cl_2$ oder $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$.

Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung von Chlor und Aethylen im diffusen Licht. Zur Darstellung leitet man diese beiden Gase durch zwei Tuben in einen grösseren Ballon, welcher unten in eine offene Spitze ausläuft. Das gebildete Chlorid verdichtet sich in feinen Oeltropfen an den Wänden und sammelt sich in dem untergestellten Gefäss an (24).

Statt dessen kann man auch Aethylen in ein Gemisch von 3 Th. Chlornatrium, 2 Th. Mangansuperoxyd, 4 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure einleiten, während man Anfangs gelinde, später stärker erwärmt und mit einer guten Kühlvorrichtung verbindet (25).

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit verdünntem Kali gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Aethylenchlorid bildet sich ferner durch Behandeln von Aethylen mit Antimonchlorid (26), welcher Vorgang sich auch zur Darstellung desselben verwerthen lässt (27). Es findet sich unter den Nebenprodukten der Chloralfabrikation (28).

Das Aethylenchlorid ist eine Flüssigkeit von ätherischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether. Siedep. 84·5—85° bei 750·9 Millim.; spec. Gew. = 1·2521 bei 20° (29). Es ist brennbar mit grüner Flamme. Chlor führt die Verbindung unter Mitwirkung des Lichts und der Wärme in die höheren Chlorderivate des Aethans, zuletzt in Hexachloräthan über. Alkoholische Kalilauge verwandelt es in Monochloräthylen (s. d.).

Aethylenbromid, Elaylbromür, $C_2H_4Br_2$, oder $CH_2Br \cdot CH_2Br$.

Zur Darstellung leitet man reines Aethylengas in gekühlte Cylinder, welche Brom enthalten, bis zur Entfärbung (77); die Reinigung entspricht der des Aethylenchlorids.

Aethylenbromid entsteht auch durch Erhitzen von Bromäthyl mit Brom, besonders bei Gegenwart von Aluminiumbromid (30), sowie durch Addition von Bromwasserstoff und Monobromäthylen (31).

Die Verbindung stellt ein farbloses Oel dar von ätherischem Geruch: es erstarrt beim Abkühlen auf — 12 bis — 15° zu einer blättrigen Krystallmasse (32); Siedep. 132·6 bei 756·9 Millim.; spec. Gew. = 2·1629 bei 20·8° (33). Alkoholisches Kali verwandelt das Aethylenbromid in Monobromäthylen (s. d.) und zuletzt in Acetylen (34). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° (35), besser bei Gegenwart von Bleioxyd (36) entsteht Aldehyd. In alkoholischer Lösung mit Zink behandelt, entwickelt es Aethylen (s. d.). Beim Kochen mit Jodwasserstoff wird Brom gegen Jod ausgetauscht und es entsteht Aethylenjodid (37); beim Behandeln mit überschüssigem Antimonchlorid Aethylenchlorid (38).

Aethylenjodid, Elayljodür, $C_2H_4J_2$, oder $CH_2J \cdot CH_2J$.

Jod und Aethylen vereinigen sich leicht am Licht oder in der Wärme (39).

Zur Darstellung leitet man Aethylen durch Alkohol und Jod, welche zusammen zu einem dünnen Brei angerieben wurden, und reinigt das ausgeschiedene Jodid durch Waschen mit kaltem Alkohol (40).

Dieselbe Verbindung wurde zufällig erhalten beim Erhitzen von Jodäthyl mit Jodessigsäureäthylester auf 230° (41); ferner beim Durchleiten der Jodäthyldämpfe durch eine glühende Röhre (vergl. Jodäthyl); beim Behandeln von Glycol (s. d.) mit Jodwasserstoff.

Aethylenjodid bildet weisse Nadeln, welche bei 81—82° schmelzen, bei 85° sich unter Freiwerden von Jod zersetzen (41). Es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Chlor und Brom wird das Jod verdrängt (39). Mit alkoholischem Kali entsteht beim Kochen eine Gemenge von Aethylen und Monojodäthylen (s. d.) Quecksilber, Natrium oder körniges Zink erzeugt Aethylengas (42).

Monochloräthylen, Vinylchlorid $CH_2:CHCl$.

Diese Verbindung wird dargestellt, indem man Aethylenchlorid mit weingeistigem Kali 4 Tage stehen lässt und dann erwärmt (43). Das sich entwickelnde Gas wird zur Reinigung zuerst durch einen mit Eis gekühlten Condensationsapparat, dann durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die eine Schwefelsäure, die andere Kali enthält.

Es entsteht auch beim Erhitzen von Aethylenchlorid mit Silberoxyd auf 120° (44) oder von Aethylidenchlorid mit Natriumäthylat (45).

Monochloräthylen ist ein Gas von ätherartigem Geruch, welches sich bei — 18 bis — 15° verdichtet. Es brennt mit grüngesäumter Flamme. Durch Sättigen mit Chlor geht es in β-Trichloräthan über (s. d.). Bei längerer Einwirkung des Lichts verwandelt es sich in eine feste, weisse Blättchen bildende, Modification (46).

Dichloräthylen.

a) Symmetrisches Dichloräthylen, Acetylendichlorid, $CHCl:CHCl$,

wird durch Sättigen von Antimonchlorid mit Acetylen, resp. Destillation der zuerst entstehenden Verbindung, $C_2H_2 \cdot SbCl_5$, dargestellt (47). Die Verbindung bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55° siedet. Die Dämpfe riechen chloroformähnlich und erzeugen Kopfschmerz. Beim Erhitzen mit Wasser auf 360° zerfällt die Verbindung vollständig unter Abscheidung von Kohle.

b) Unsymmetrisches Dichloräthylen, $CH_2:CCl_2$, wird dargestellt durch Behandeln von Monochloräthylenchlorid (s. b. Aethan) mit alkoholischem Kali (48). Es findet sich auch unter den Nebenprodukten der Chloralfabrikation (49). Farblose Flüssigkeit; Siedep. 37° (49), spec. Gew. 1·250 bei 15° (48). Beim Aufbewahren setzt es eine weisse, amorphe Modification ab (48).

Trichloräthylen, $CHCl:CCl_2$, wurde dargestellt durch Behandlung der beiden isomeren Tetrachloräthane (s. d.) mit alkoholischem Kali; sowie durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf zweifach- oder dreifach-Chlorkohlenstoff (50). Farbloses Oel vom Siedep. 87—90°.

Tetrachloräthylen, zweifach Chlorkohlenstoff, $CCl_2:CCl_2$, entsteht durch Reduction des dreifach Chlorkohlenstoff, $CCl_3 \cdot CCl_3$. Zur Darstellung behandelt man letzteren mit Kaliumsulfhydrat (51) oder mit Zink und Schwefelsäure (52). Farbloses Oel; Siedep. 123·9° bei 762 Millim.; spec. Gew. 1·649 bei 0° (53). Tetrachloräthylen vereinigt sich am Licht mit Chlor zu Hexachloräthan, mit Brom zu $C_2Cl_4Br_2$ (54). Mit Zink und Schwefelsäure verwandelt es sich in Trichloräthylen (s. d.). Schwefelsäureanhydrid erzeugt bei 150° Trichloracetylchlorid, $CCl_3 \cdot COCl$, und schweflige Säure. Untersalpetersäure bildet Dinitrochlorkohlenstoff (s. bei Glycol).

Als ein Derivat des Tri- oder Tetrachloräthylens ist zu betrachten die Verbindung: $CCl_2 \cdot CCl(OC_2H_5)$, welche bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Tetrachloräther entsteht. Dieselbe bildet eine bei 154·8 (bei 755 Millim.) siedende Flüssigkeit (55), welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, den Sauerstoff mit Begierde unter energischer Oxydation (Bildung von Oxalsäure) zu absorbiren (56).

Monobromäthylen, Vinylbromid, $CH_2:CHBr$, wird dargestellt, indem man 46 Th. Aethylenbromid zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 16 Th. Kalihydrat in 80 Th. Alkohol setzt und die Flüssigkeit sich erwärmen lässt. Das sich entwickelnde Gas wird in einer Kältemischung condensirt (57). In ähnlicher Weise bildet sich die Verbindung auch aus Aethylidenbromid (58). Monobromäthylen ist eine Flüssigkeit, welche unter 760 Millim. Druck bei 15—16° siedet (59). Beim Aufbewahren im geschlossenen Rohr am Licht verwandelt es sich in eine amorphe, weisse Masse (46) (59). Mit alkoholischem Kali entsteht Acetylen (s. d.). Bromwasserstoff addirt sich je nach den Bedingungen des Versuchs zu Aethylenbromid oder Aethylidenbromid; ebenso vereinigt es sich mit Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff (60).

Dibromäthylen.

a) Symmetrisches Dibromäthylen, Acetylendibromid, $CHBr:CHBr$, wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Zinkstaub auf Acetylentetrabromid (s. bei Aethan) (61) (62).

Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch; Siedep. 110—111° (62); verwandelt sich mit Brom wieder in Acetylentetrabromid (62); alkoholische Kalilauge erzeugt das selbstentzündliche Monobromacetylen (61).

b) Unsymmetrisches Dibromäthylen, $CH_2:CBr_2$, wird dargestellt durch Einwirkung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol auf Monobromäthylenbromid (s. bei Aethan). Anfangs wird gekühlt, später erwärmt, wobei Verpuffungen durch entzündliches Monobromacetylen vorkommen können (63).

Flüssigkeit vom Siedep. 91° (63). Die Verbindung absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich dabei in Monobromacetylbromid (64).

Sie verwandelt sich freiwillig in eine weisse, feste Modification (65) (63).

Tribromäthylen, $CHBr:CBr_2$, wird dargestellt durch Einwirkung einer alkoholischen

Lösung von Kaliumacetat auf Acetylentetrabromid bei 120—140° (66); oder durch Kochen des letzteren mit einem alkoholischen Gemenge von Kaliumacetat und Kaliumcarbonat (64).

Die Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Tetrabromacetylen (s. d.). Flüssigkeit vom Siedep. 162—163° (66). Spec. Gew. 2·69 bei 0° (64). Vereinigt sich mit Brom zu Pentabromäthan (s. d.), mit Sauerstoff zu Dibromacetylbromid (64).

Tetrabromäthylen, Perbromäthylen, $CBr_2:CBr_2$, wird gewonnen durch Behandlung von Alkohol mit Brom (67), entsteht ausserdem bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Pentabromäthan (68) oder beim Erhitzen von Hexabromäthan (s. d.) auf 200°.

Die Verbindung bildet weisse Schuppen oder Blättchen, welche bei 52·5—53° schmelzen (69). Sie lässt sich sublimiren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Monojodäthylen, Vinyljodid, $CH_2:CHJ$, wird gewonnen, indem man Aethylenjodid mit weingeistigem Kali destillirt. In der Vorlage verdichtet sich Weingeist mit Monojodäthylen, welch letzteres durch Wasser gefällt wird (70).

Es entsteht in entsprechender Weise auch aus Aethylidenjodid (71). Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch; Siedep. 56°; Spec. Gew. 2·09 bei 0° (71).

Symmetrisches Dijodäthylen; Acetylendijodid, $CHJ:CHJ$.

a) Feste Modification; entsteht bei der Einwirkung von Acetylen auf Jod in Alkohol (72). Die Verbindung lässt sich zwischen Uhrgläsern sublimiren; krystallisirt in Nadeln, welche bei 73° schmelzen; spec. Gew. 3·303 bei 21°; leicht löslich in Alkohol und Aether.

b) Flüssige Modification, wurde aus der Mutterlauge der Krystalle der festen Modification erhalten. Erstarrt beim Abkühlen unter 0°; nicht unzersetzt destillirbar; spec. Gew. 2·942 bei 21° (72). Beide Modificationen zersetzen sich leicht am Licht.

Chlorbromäthylen.

a) Symmetrisches, $CHCl:CHBr$; Siedep. 55—58° (73) (74).

b) Unsymmetrisches, $CH_2:CClBr$; Siedep. 62—63° bei 750 Millim. (75).

α-Dichlorbromäthylen, $CHBr\cdot CCl_2$. Siedep. 114—116° bei 740 Millim. (75).

α-Chlordibromäthylen, $CHBr\cdot CBrCl$. Siedep. 141—142° b. 734 Millim. (75).

Dichlordibromäthylen, $C_2Br_2Cl_2$ (75).

Chlortribromäthylen, C_2ClBr_3. Schmp. 34°; Siedep. 203—205° bei 734 Millim. (76).

Glycol*), Aethylenglycol, $CH_2\cdot OH\cdot CH_2OH$. Von WURTZ entdeckt.

Dieser zweiatomige Alkohol wurde zuerst dargestellt durch Wechselwirkung zwischen Aethylenjodid oder -Bromid und Silberacetat, und Zerlegung des gebildeten Essigsäureglycolesters durch Kalihydrat (1) (8).

*) 1) WURTZ, GMELIN, Supl. I, pag. 171. 2) HÜFNER u. ZELLER, J. pr. Ch. [2] 11, pag. 230. 3) GROSSHEINTZ, Jahresber. d. Ch. 1879, pag. 495. 4) NIEDERIST, Ann. 186, pag. 393; 196, pag. 354. 5) JELTEKOW, Ber. 6, pag. 558. 7) ERLENMEYER, Ann. 192, pag. 255. 8) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 55, pag. 400. 9) NEVOLÉ, Ber. 9, pag. 448. 10) SIMPSON, Ann. 113, pag. 121. 11) BAUER, Ann. 117, pag. 141. 12) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 55, pag. 432. 13) BAEYER, Ann. 114, pag. 159. 14) DEMOLE, Ber. 9, pag. 745. 15) WURTZ, Ann. 108, pag. 84. 16) WURTZ, Ann. 110, pag. 125. 17) CARIUS, Ann. 126, pag. 195. 18) BUTLEROW, Ann. 144, pag. 40. 19) CARIUS, Ann. 124, pag. 257 (Nota). 20) HENRY, Ber. 7, pag. 70 (Nota). 21) KRIWAXIN, Ztschr. d. Ch. 1871, pag. 265. 22) LOURENÇO, Ann. 120, pag. 92. 23) HENRY, Jahresb. d. Ch. 1872, pag. 279. 24) DEMOLE, Ber. 9, pag. 50. 25) BUTLEROW u. OSSOKIN, Ann. 144, pag. 43. 26) BAUMSTARK, Ber. 7, pag. 1173. 27) VICT. MEYER, Ann. 171, pag. 5—7. 28) SEMENOFF, Ztsch. d. Chem. 1864, pag. 129. 29) HENRY, Ber. 3, pag. 530. 30) CHAMPION, Jahresb. d. Ch. 1871, pag. 393. 31) KEKULÉ, Ber. 2, pag. 329. 32) KOLBE, Ber. 2, pag. 326.

Zweckmässiger zerlegt man Aethylenbromid durch kohlensaures Kalium. Man löst 138 Grm. des letzteren in 1 Lit. Wasser, leitet zur Neutralisation freien Kalis Kohlensäure ein, und erwärmt nun mit 188 Grm. Aethylenbromid 10 Stunden am Rückflusskühler (2). [Es wurden auch empfohlen 320 Th. Aethylenbromid, 250 Th. Kaliumcarbonat, 3500 Th. Wasser und 24 stündiges Kochen (3)]. Man concentrirt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten von den Krystallen ab, wäscht mit Alkohol aus und rectificirt die Flüssigkeit, indem man das bei 180—250° Uebergehende gesondert auffängt (2). Man kann das Bromkalium auch durch eine Mischung von Alkohol und Aether abscheiden und etwa gebildetes Alkoholat durch Einleiten von Kohlensäure zerlegen (7). Die Darstellung des Glycol kann auch nach (41) geschehen.

Glycol bildet sich auch reichlich beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Wasser (4) oder Bleioxyd und Wasser (5) am Rückflusskühler oder in geschlossenen Gefässen auf 150° (4).

Das Aethylenglycol bildet eine etwas zähe, geruchlose Flüssigkeit von süsslichem Geschmack, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst. Siedep. 197° bei 764·5 Millim.; spec. Gew. 1·125 bei 0° (8). Dasselbe ist nach seinem chemischen Verhalten als ein zweiatomiger Alkohol (vergl. Alkohole) auf zufassen, welche Stellung ihm besonders durch die Ersetzbarkeit zweier Wasserstoffatome durch Säurereste, oder zweier Hydroxylgruppen durch Haloïde angewiesen wird.

Durch Oxydation, z. B. mit Salpetersäure, wird Glycol in Oxalsäure verwandelt, verdünnte Salpetersäure aber liefert auch Glycolsäure (s. d.). Platinschwarz, mit Glycol befeuchtet, geräth ins Glühen und bewirkt vollständige Verbrennung. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° entstehen aus Glycol unter Wasserstoffentwicklung oxalsaures und kohlensaures Kalium (8). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° entsteht Aldehyd (9); mit Schwefelsäure Glycolschwefelsäure (s. d.). Phosphorchlorid erzeugt Aethylenchlorid. Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff bilden Glycol-Chlor resp. -Bromhydrin (s. d.). Jodwasserstoff reducirt zu Aethylenjodid (10). Erhitzen mit Chlorzink lässt Aldehyd und Crotonaldehyd entstehen (11). Zwei Atome Wasserstoff des Glycols sind durch Säurereste ersetzbar. Natrium liefert unter Wasserstoffentwicklung Mononatriumglycol als weissen, krystallinischen Körper, der beim Schmelzen mit überschüssigem Natrium in Dinatriumglycol übergeht (8). Cyansäuredampf wird von Glycol absorbirt unter Bildung von Allophansäureglycolester (13). Zwei Wasserstoffatome können auch durch Alkoholreste ersetzt werden:

Monoäthyläther des Glycols, $C_2H_4 \cdot OH \cdot OC_2H_5$; Siedep. 134° bei 721 Millim. (uncor.) (14) (15).

Diäthyläther des Glycols, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$; Siedep. 123·5 bei 758·8 (12) (15); spec. Gew. = 0·7993 bei 0°.

Glycolchlorhydrin, Aethylenchlorhydrin, $C_2H_4 \cdot Cl \cdot OH = CH_2Cl \cdot CH_2OH$, wird dargestellt, indem man Glycol mit Salzsäuregas sättigt und im geschlossenen Gefäss 24 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Oeffnen wird von Neuem mit Salzsäure gesättigt

33) HENRY, Ann. chim. phys. [4] 27, pag. 248, 255, 257. 34) SIMPSON, Ann. 112, pag. 146. 35) REINHARD, J. pr. Ch. [2] 17, pag. 342. 36) CLAESSON, J. pr. Ch. [2] 20, pag. 2. 37) COUNCLER, Ber. 11, pag. 1106; 12, pag. 133. 38) LANDOLPH, Ber. 10, pag. 1314; 12, pag. 1586. 39) COUNCLER, Ber. 12, pag. 1967. 40) WURTZ, GMELIN, Suppl. I., pag. 170. 41) DEMOLE, Ann. 173, pag. 125. 42) H. GRENEE, Compt. rend. 85, pag. 624; Ber. 12, pag. 282. 43) WURTZ, Compt. rend. 83, pag. 1141; 86, pag. 1176. 44) DEMOLE, Ber. 9, pag. 47. 45) WURTZ, Ann. 122, pag. 354. 46) SCHÜTZENBERGER, Ber. 3, pag. 420. 47) LOURENÇO, GMELIN, Suppl. I., pag. 280—284. 48) WURTZ, GMELIN, Suppl. I., pag. 280—284. 49) MOHS, Jahresb. d. Ch. 1866, pag. 505.

und die obige Behandlung wiederholt, bis Chlorwasserstoff nicht mehr vollständig absorbirt wird. Man reinigt das Produkt durch Rectificiren (8) (15).

Es entsteht auch durch Addition von unterchloriger Säure zu Aethylen (17) (18) oder durch Einwirkung einfachen Chlorschwefels, S_2Cl_2, auf Glycol (19), welche Reactionen auch zur Darstellung benutzt werden können. Aethylenoxyd (s. u.) und Salzsäure vereinigen sich zu Glycolchlorhydrin.

Dieses stellt eine farblose neutrale Flüssigkeit dar; leicht löslich in Wasser. Siedep. 130—131°; spec. Gew. = 1·24 bei 8° (20). Oxydation durch Chromsäure mischung erzeugt Chloressigsäure (21); Reduction mit Natriumamalgam: Alkohol (22). Behandlung mit Kalihydrat liefert Aethylen-oxyd (s. d.), saures schwefligsaures Kalium: Isäthionsäure (s. d.).

Glycolbromhydrin, Aethylenbromhydrin, $C_2H_4Br \cdot OH$.

Zur Darstellung wird Glycol bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, einige Zeit im geschlossenen Gefäss auf 100° erwärmt und decantirt (23).

Siedep. 147° bei 750 Millim. (uncor.); spec. Gew. 1·66 bei 8° (23).

Ein Bromderivat desselben: Monobromglycolbromhydrin, $C_2H_3Br_2 \cdot OH$, bildet sich durch Addition von unterbromiger Säure zu Monobromäthylen. Siedep. 179—181° (24).

Glycoljodhydrin, Aethylenjodhydrin, $C_2H_4J \cdot OH$,

wurde dargestellt durch Erwärmen von Aethylenchlorhydrin mit gepulvertem Jodkalium im Wasserbade (25).

Schwere, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, aber durch Destillation im Vacuum gereinigt werden kann. Als ein Derivat desselben ist zu betrachten:

Aethyl-Glycoljodhydrin, $C_2H_4J \cdot OC_2H_5$ (Monojodäthyläther). Siedep. 155° (26) (14).

Ester des Glycols.

Salpetrigsaures Aethylen, salpetrigs. Glycolester, $C_2H_4(ONO)_2$. Diese Verbindung, deren Constitution wahrscheinlich der obigen Formel entspricht (27), ist isomer mit Dinitroäthan. Sie entsteht durch direkte Vereinigung von Untersalpetersäure mit Aethylen, wenn man erstere in wasserfreien Aether tröpfelt, durch welchen Aethylengas geleitet wird (28).

Tafeln oder Prismen, welche bei 37·5° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung sublimiren.

Einfach salpetersaurer Glycolester, $C_2H_4 \cdot OH \cdot NO_3$, wurde erhalten durch Wechselwirkung zwischen Bromglycolhydrin und Silbernitrat. Gelbliches Liquidum von süsslichem Geschmack. Spec. Gew. 1·31 bei 11°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (33).

Salpetersaures Aethylen, zweifach salpeters. Glycolester, $C_2H_4(ONO_2)_2$.

Zur Darstellung trägt man 42 Th. Glycol in kleinen Antheilen in ein Gemenge von 100 Th. rauchender Salpetersäure und 200 Th. Schwefelsäure ein, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen darf. Man schüttelt um, und giesst dann das Ganze in viel Wasser, wobei sich der salpetersaure Glycolester abscheidet (29) (30).

Farblose Flüssigkeit; spec. Gew. = 1·4837 bei 8° (33); detonirt durch Schlag (30); sehr lebhaft mit einer Art Explosion brennbar (29); giftig (30). Löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, und wird durch Kalilauge zersetzt.

Salpetrig-salpetersaures Aethylen, $C_2H_4(ONO)(ONO_2)$, ein stechend riechendes Oel, welches bei der Einwirkung von Aethylen auf reines Salpetersäurehydrat entsteht (31). Spec. Gew. = 1·472. Durch Natron zersetzt, liefert es Glycol.

Tetrachloräthylendinitroxyd, Dinitrochlorkohlenstoff, $C_2Cl_4(NO_2)_2$, dessen Constitution noch nicht ganz aufgeklärt ist, wird dargestellt durch Erhitzen von Untersalpetersäure mit Perchloräthylen, C_2Cl_4, in zugeschmolzenem Rohre auf 110° (32).

Es krystallisirt aus Alkohol in federartigen Formen, riecht nach Chlorpikrin und sublimirt mit Wasserdämpfen unzersetzt. Bei 140° entweichen Dämpfe von Untersalpetersäure.

Glycolchloronitrat, $C_2H_4Cl \cdot ONO_2$, wurde erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylenchlorhydrin (33). Siedep. 149—150°; spec. Gew. = 1·378 bei 21°.

Glycolbromonitrat, $C_2H_4BrONO_2$. Siedep. 164—165°; spec. Gew. 1·735 bei 8°.

Glycolschwefelsäure, $C_2H_4 \cdot OH \cdot SO_4H$, resp. $SO_4(C_2H_4OH)H$, bildet sich beim Erwärmen gleicher Aequivalente von Glycol und Schwefelsäure auf 150°. Einbasische Säure.

Das Baryumsalz, $[SO_4(C_2H_4OH)]_2Ba$, ist zerfliesslich und zersetzt sich schon bei 100° (34).

Das Chlorid der Glycolschwefelsäure, $SO_3(C_2H_4OH)Cl$, entsteht bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, auf Glycol (35).

Glycoldischwefelsäure, $C_2H_4(OSO_3H)_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure, $ClSO_3H$, auf Glycol bei 0° (36).

Ein Syrup, der durch Wasser in der Wärme zerfällt.

Zweibasische Säure, deren Salze undeutlich krystallisiren. Das Kaliumsalz, $K_2S_2C_2H_4O_8$, bildet silberglänzende Prismen, das Baryumsalz, $BaS_2H_4C_2O_8 + 2H_2O$, haarfeine, verfilzte Nadeln.

Triäthylenmonoborat, $B \cdot (OC_2H_4OH)_3$, das Produkt der Einwirkung von Borchlorid auf Glycol bildet mikroskopische bei ca. 161·7° schmelzende, in Chloroform lösliche, in Aether unlösliche Blättchen. Zersetzbar durch Wasser (37).

Fluorborsäureäthylen. Mit diesem Namen wurde eine Verbindung bezeichnet, welche bei der Vereinigung von Borfluorid und Aethylen am Licht unter Mitwirkung feuchter Luft entsteht (38) (39). Dieselbe siedet bei 124—125° und wird durch Wasser zersetzt. Die zuerst (38) aufgestellte Formel $C_2H_4 \cdot BFlO_2H$ wird wohl durch $BFlOC_2H_5 \cdot OH$ (Aethylfluorborsäure) zu ersetzen sein (39), wonach der Körper den Aethylenverbindungen zugezählt werden müsste.

Aethylenoxyd, C_2H_4O oder $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$. Diese Verbindung, welche als ein durch innere Anhydridbildung entstehender Aether des Glycols zu betrachten ist, wurde bei der Einwirkung von Kalilauge auf Glycolchlorhydrin erhalten (40).

Zur Darstellung tröpfelt man zu Chlorhydrin allmählich concentrirte Kalilauge, während der Kolben mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Man trocknet das Produkte über Chlorcalcium und rectificirt.

Auch durch Zersetzung von Glycolchloracetin (s. d.) mit Kalihydrat kann Aethylenoxyd dargestellt werden (41).

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Aethylenbromür mit Silberoxyd auf 250°; mit Natriumoxyd auf 180°; Aethylenjodür mit Silberoxyd schon bei 150° (42).

Das Aethylenoxyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 746,5 Millim. B. bei 13·5° siedet (40).

Im verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, verwandelt es sich in eine polymere Modification, eine weisse krystallinische, bei 56° schmelzende Masse (43).

Leicht findet die Polymerisirung im Laufe mehrerer Monate auch statt bei Gegenwart von etwas Chlorzink (43). Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr verwandelt sich Aethylenoxyd in Glycol resp. Polyglycol. Wird es bei 0° mit 1 Mol. Brom behandelt, so bildet sich Glycolbromhydrin neben Aethylenbromid (44). Mit 2 Mol. Brom entstehen rubinrothe, bei 65° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $(C_2H_4O)_2Br_2$ (45). Durch Addition von Chlorwasserstoff bildet sich Aethylenchlorhydrin; Natriumamalgam reducirt Aethylenoxyd zu Alkohol, Phosphorchlorid erzeugt Aethylenchlorid. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu sauerstoffhaltigen Aethylenbasen (vergl. Aethoxylamin).

Tetrachloräthylenoxyd, C_2Cl_4O. Siedep. 118—120° (46).

Diäthylenoxyd, Dioxyäthylen, $C_2H_4 \cdot O_2 \cdot C_2H_4$, bildet sich, wenn man dem Bromid $(C_2H_4O)_2Br_2$ (s. o.) das nur lose gebundene Brom durch Schütteln mit Quecksilber entzieht (45). Farblose Flüssigkeit, Siedep. 102°. Erstarrungsp. 9°.

Monobromäthylenoxyd, $C_2H_3Br \cdot O$. Siedep. 89—92° (44).

Polyäthylenglycole.

Das Aethylenglycol zeigt eine Neigung zu Anhydridbildungen durch Vereinigung zweier oder mehrerer Glycolmoleküle unter Wasserabscheidung. Es bilden sich dabei keine vollständigen Anhydride, da von den in Reaction tretenden Glycolmolekülen stets zwei noch je eine Hydroxylgruppe unverändert beibehalten. Die neuen Verbindungen sind daher zweiwerthige Alkohole und Anhydride zugleich. Dieselben bilden sich nicht nach der gewöhnlichen Weise der Anhydridbildung durch direkte Wasserentziehung, sondern indirekt durch Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Behandlung von Glycol mit Aethylenbromhydrin. Statt des letzteren wendet man gewöhnlich Aethylenbromid resp. -chlorid an, wobei als intermediäres Produkt der Reaction das Brom- resp. Chlorhydrin entsteht, welches in Wechselwirkung mit einem zweiten Glycolmolekül Diäthylenglycol erzeugt. Besonders geeignet zur Darstellung ist aber das Aethylenoxyd, welches durch einfache Addition zu Glycol unter gleichzeitiger Verschiebung des Hydroxylwasserstoffs Polyglycole erzeugt, und dieselbe Verbindung eignet sich auch dazu, die einfacheren Polyglycole in die höheren überzuführen. Folgende Polyglycole sind bekannt:

Diäthylenglycol, $C_4H_{10}O_3 = CH_2OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Glycol (47) oder beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Glycol (48); ferner auch durch Behandlung von Natriumglycol mit essigsaurem Glycol bei 130° (49). Farblose Flüssigkeit, Siedep. 250°; spec. Gew. bei 0° = 1·132; leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether.

Chlorhydrin des Diäthylenglycols, $C_4H_9O_2Cl$ (47) (48).

Bromhydrin, $C_4H_9O_2Br$ (47).

Diacetat, $C_4H_8O(C_2H_3O_2)_2$ (48).

Triäthylenglycol, $C_6H_{14}O_4 = CH_2OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Ausser auf angegebenem Wege entsteht es auch bei Einwirkung von Natriumglycol auf essigsaures Glycol (49). Farblose Flüssigkeit; Siedep. 290°.

Chlorhydrin, $C_6H_{13}O_3Cl$ (47).

Bromhydrin, $C_6H_{13}O_3Br$ (47).

Diacetat, $C_6H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$ (48).

Tetraäthylenglycol, $C_8H_{18}O_5$. Farblose, dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit; Siedep. 230° bei 25 Millim. (47) (48).

Chlorhydrin, $C_8H_{17}O_4Cl$ (47).

Diacetat, $C_8H_{16}O_5(C_2H_3O)_2$ (48).

Pentaäthylenglycol, $C_{10}H_{22}O_6$. Farblose Flüssigkeit; Siedep. 281° bei 25 Millim. (47).

Hexaäthylenglycol, $C_{12}H_{26}O_7$. Sehr dicke Flüssigkeit; Siedep. 325° bei 25 Millim. (47).

Aethylenbasen*).

Stickstoffbasen des Aethylens. Die Aethylenbasen, in welchen die zweiwerthige Gruppe Aethylen, C_2H_4, auftritt, werden am einfachsten als Ammoniakderivate betrachtet, d. h. als Ammoniak oder ein Multiples desselben, $m(NH_3)$, in welchem ein oder mehrere Paare von Wasserstoffatomen durch Aethylen substituirt sind. Von diesen Basen leiten sich dann wieder andere ab, in welchen Wasserstoff durch Methyl, Aethyl etc. vertreten wird. Wir unterscheiden hiernach, da das erste Glied der Reihe, NHC_2H_4, nicht bekannt ist: Diamine, Triamine, Tetramine des Aethylens nebst ihren weiteren Substitutionsprodukten.

Diamine des Aethylens.

Aethylendiamin, $N_2H_4(C_2H_4)$, bildet sich neben Di- und Triäthylendiamin bei der Einwirkung von Aethylenchlorid oder Bromid auf weingeistiges Ammoniak (1).

Zur Darstellung empfiehlt sich Erhitzen von Aethylenchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° (8). Es entsteht zuerst die salzsaure Verbindung, welche man durch Umkrystallisiren reinigt, und dann mit Natronhydrat destillirt. Aus dem Rohprodukt wird die reine Base durch Fractioniren gewonnen. Die letzten Reste Wasser können durch Natrium entfernt werden.

Dieselbe Base entsteht auch bei der Behandlung von Cyan mit Zinn und Salzsäure (15). Aethylendiamin bildet eine alkoholische, farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch; Siedep. 117° (10); in Wasser leicht löslich. Bei der Zersetzung mit salpetriger Säure liefert die Base Aethylenoxyd, durch Oxydation Oxalsäure (3).

Das salzsaure Salz, $N_2H_4 \cdot C_2H_4 \cdot 2HCl$, krystallisirt in schönen silberglänzenden Nadeln (8). Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt sich die Base zu

Aethylendiamin-Thiocarbonat, $N_2H_4 \cdot C_2H_4 \cdot CS_2$ (9).

Aethyl-, Methylderivate werden in entsprechender Weise wie die ursprüngliche Base erhalten bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylamin, Diäthylamin etc., oder durch direkte Substitution von Wasserstoff durch Aethyl bei Einwirkung von Aethyljodid. Bekannt sind bisher die folgenden Derivate:

Aethylendiäthyldiaminbromid, $N_2H_2(C_2H_4)(C_2H_5)_2 \cdot 2HBr$ (3) (5); daraus wurde durch Destilliren mit wasserfreiem Baryt auch die freie Ammoniumbase als feste stearinartige Masse von ammoniakalischem Geruch erhalten (5).

Aethylentetraäthyldiaminbromid, $N_2(C_2H_4)(C_2H_5)_4 \cdot H_2Br_2$ (3) (6), und das entsprechende Jodid; ferner die Jodverbindungen der vollständig substituirten Ammoniumbasen: $N_2(C_2H_4)(C_2H_5)_6J_2$ und $N_2(C_2H_4)(CH_3)_6J_2$, nebst den freien Basen selbst.

Diäthylendiamin, $N_2H_2(C_2H_4)_2$, bildet sich bei der Einwirkung von

*) 1) CLOEZ, GMELIN, Suppl. I., pag. 445—447. 2) NATANSON, GMELIN, Suppl. I., pag. 447. 3) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., 445—449. 4) HOFMANN, Jahresb. d. Ch. 1858, pag. 343. 5) HOFMANN, Jahresb. d. Ch. 1859, pag. 386—390. 6) HOFMANN, Jahresb. d. Ch. 1861, pag. 512—514, 517—522. 7) HOFMANN, Ber. 3, pag. 762. 8) HOFMANN, Ber. 4, pag. 666. 9) HOEMANN, Ber. 5, pag. 241. 10) HOFMANN, Ber. 6, pag. 310. 11) HOFMANN, Ann. Suppl. I., pag. 177—218; 287—320. 12) WÜRTZ, Ann. 121, pag. 226. 13) WÜRTZ, Ann. Suppl. 7, pag. 88. 14) MORLEY, Ber. 13, pag. 222. 15) FAIRLEY, Ann. Suppl. 3, pag. 372.

Aethylenchlorid- oder bromid auf Ammoniak (1) (2) (3). Alkalische, zähe Masse, welche bei 170° siedet (4).

Diäthylendiäthyldiamin, $N_2(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2H_2 \cdot H_2O$. Siedep. 185° (5).

Triäthylendiamin, $N_2(C_2H_4)_3$. Siedep. 210° (4).

Triamine.

Diäthylentriamin, $N_3(C_2H_4)_2H_5$, wird ebenfalls durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Ammoniak erhalten (6). Siedet bei 208° unter Zersetzung.

Platindoppelsalz: $[N_3(C_2H_4)_2H_5 \cdot 3HCl]_2 \cdot 3PtCl_4$, goldgelbe Nadeln.

Diäthylendiäthyltriamin, $N_3(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2H_3$ (6).

Diäthylentriäthyltriamin, $N_3(C_2H_4)_2(C_2H_5)_3H_2$ (6).

Triäthylentriamin, $N_3(C_2H_4)_3H_3$, entsteht ebenfalls beim Behandeln von Aethylenbromid mit Ammoniak (6). Siedet bei 216° unter Zersetzung. Krystallisirende Salze mit Brom- und Jodwasserstoff.

Platindoppelsalz: $2[N_3(C_2H_4)_3H_3 \cdot 3HCl]3PtCl_4$, lange, goldgelbe Nadeln.

Triäthylentriäthyltriamin, $N_3(C_2H_4)_3(C_2H_5)_3$ (6).

Tetraäthylentriamin, $N_3(C_2H_4)_4H$ (7), bildet Salze mit 1, 2, 3 Mol. Bromwasserstoff.

Tetramine:

Triäthylentetramin, $N_4(C_2H_4)_3H_6$, findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Aethylenbromid auf Ammoniak (6). Das Hydrat der Base, erhalten durch Behandlung des Bromids mit Silberoxyd, bildet einen alkalischen Syrup.

Platindoppelsalz: $N_4(C_2H_4)_3H_6 \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4$, blassgelbes, amorphes, in Wasser wenig lösliches Pulver.

Triäthylenoctäthyltetrammoniumbromid, $N_4(C_2H_4)_3(C_2H_5)_8H_2 \cdot Br_4$, und das Jodür, Platindoppelsalz, Goldsalz (6).

Pentäthylenteträthyltetrammoniumbromid,



$N_4(C_2H_4)_5(C_2H_5)_4H_2Br_4$ (6).

Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromid, $N_4(C_2H_4)_6(C_2H_5)_4Br_4$ (6).

Sauerstoffhaltige Aethylenbasen. Dahin zählen jene Basen, welche den einwerthigen Rest des Glycols, $CH_2 \cdot CH_2OH$ Oxäthyl oder auch den Polyglycolrest, $C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot OH$, enthalten. Sie entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Aethylenoxyd oder Aethylenchlorhydrin auf Ammoniak. Ihre Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Platindoppelsalze. In naher Beziehung zu ihnen stehen einige in der Natur vorkommende interessante Basen, wie das Cholin, und das Muscarin (s. d.).

Aethoxylamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Die salzsaure Verbindung $NH_2 \cdot C_2H_5O \cdot HCl$ schmilzt unter 100°; das Platindoppelsalz: $(NH_2 \cdot C_2H_5O \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet goldgelbe perlmutterglänzende leichte Blättchen (12).

Die Base $C_4H_{11}NO$, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung von Hydroxylamin entsteht (vergl. salpetersaures Aethyl) ist vielleicht ein Aethylderivat des Aethoxylamins.

Als ein Trimethylammoniumderivat ist zu betrachten das Cholin (s. d.).

Ein Aethylderivat entsteht ferner bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Aethylenchlorhydrin, $NC_2H_5O \cdot (C_2H_5)_3Cl$ (13).

Diäthoxylamin, $NH(C_2H_5O)_2$. Diese Base bildet sich als ein Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethoxylamins.

Das Platindoppelsalz, $[NH(C_2H_5O)_2HCl]_2PtCl_4$, bildet orangerothe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Prismen.

Es sind auch die Platinverbindungen zweier Methylderivate dieser Base be-

kannt (14): $[NH(C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_5O)CH_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, $[N(C_2H_4OC_2H_5O)(CH_3)_2 HCl]_2PtCl_4$.

Triäthoxylamin, $N(C_2H_5O)_3$, das dritte Produkt der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Ammoniak. Die freie Base ist syrupartig, das salzsaure Salz bildet Rhomboëder. Durch Einwirkung von Aethylenoxyd scheinen Basen zu entstehen, welche die Reste der höheren Polyglycole enthalten.

Aethylenphosphine. Die Bromide der Aethylenphosphine wurden durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthyl- und Trimethylphosphin erhalten (11). Eine ganz entsprechende Reaction vollzieht sich bei Anwendung von Aethylenchlorid; nicht geeignet ist Aethylenjodid. Wir führen die näher untersuchten Verbindungen kurz auf:

$P_2(C_2H_5)_6 \cdot C_2H_4 \cdot Br_2$, schwer zu reinigende, weisse Nadeln; löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Aether.

$P_2(C_2H_5)_6 \cdot C_2H_4Cl_2$; grossblättrige, perlglänzende, zerfliessliche Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Aether.

$P_2(C_2H_5)_6 \cdot C_2H_4J_2$ krystallisirt in sehr charakteristischen weissen triklinen Nadeln, die bei 231° schmelzen. Leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether.

$P_2(C_2H_5)_6 \cdot C_2H_4Cl_2 \cdot PtCl_4$, monokline orangegelbe, in Wasser fast unlösliche Krystalle.

$P_2(C_2H_5)_6 \cdot C_2H_4Cl_2 \cdot 2AuCl_3$, goldgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Ferner mehrere Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Jodzink, Bromsilber.

$P_2(C_2H_5)_6C_2H_4(OH)_2$, aus dem Jodid mit Silberoxyd. Stark alkalische syrupartige Flüssigkeit, welche an der Luft Kohlensäure anzieht; sehr beständig; zersetzt sich erst beim Erhitzen über 160°; giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge. Der Thonerdeniederschlag, nicht der des Zinkoxyds, löst sich im Ueberschuss.

$[P_2(C_2H_5)_6 \cdot C_2H_4]Cl_2O_8$, das überchlorsaure Salz, bildet lange Krystallnadeln.

$P_2(CH_3)_6 \cdot C_2H_4Br_2$, desgl. ein schwer lösliches Jodid und Platindoppelsalz.

$P_2(CH_3)_3(C_2H_5)_3 \cdot C_2H_4Br_2$, entsteht bei der Einwirkung von Trimethylphosphin auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür (vergl. Aethylphosphine.)

Phosphin-Amine des Aethylens wurden erhalten durch Einwirkung des soeben erwähnten Bromäthyltriäthylphosphoniumbromürs $C_2H_4Br \cdot P(C_2H_5)_3Br$ auf Ammoniak oder Aethyl- und Methylaminbasen (11).

$P(C_2H_5)_3 \cdot NH_3 \cdot C_2H_4Br_2$, zerfliesslich. Die freie Base wurde als stark alkalisches Oel erhalten, das beim Erhitzen in Ammoniak und eine Vinylphosphorbase, $C_2H_3 \cdot P(C_2H_5)_3OH$, zerfällt.

$P(C_2H_5)_3NH_3 \cdot C_2H_4Cl_2 \cdot PtCl_4$, schwer lösliche, blassgelbe, trikline Krystalle.

$P(C_2H_5)_3NH_3 \cdot C_2H_4Cl_2 \cdot 2AuCl_3$, goldgelbe, schwer lösliche, feine Nadeln.

$P(C_2H_5)_3N(CH_3)H_2 \cdot C_2H_4 \cdot Br_2$, und das Platindoppelsalz.

$P(C_2H_5)_3N(C_2H_5)H_2 \cdot C_2H_4 \cdot Br_2$, das Platindoppelsalz bildet orange monokline Nadeln; ferner das Goldsalz, ein Dijodid, aus welchem die freie Base in Form von Oeltropfen abgeschieden wurde.

$P(C_2H_5)_3N(C_2H_5)_2H \cdot C_2H_4Br_2$, und ein in Tafeln krystallisirendes Platindoppelsalz; endlich $P(C_2H_5)_3N(CH_3)_2C_2H_4Cl_2$; krystallisirt in schönen Nadeln.

Eine Arsenbase des Aethylens entsteht bei Einwirkung von Triäthylarsin auf Bromäthyltriäthylarsoniumbromür (vergl. Aethylarsenbasen) bei 150° (11). $As_2(C_2H_5)_6 \cdot C_2H_4Br_2$; desgl. ein gut krystallisirendes Jodid; schwer lösliches Platin- und Golddoppelsalz.

Ein Arsin-Amin des Aethylens, $As(C_2H_5)_3NH_3 \cdot C_2H_4Br_2$, nebst der freien Base, Platin- und Goldsalz und ein Arsin-Phosphin, $As(C_2H_5)_3 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot C_2H_4Br_2$, nebst der Base und einem schwer löslichen Platin- und anderen Doppelsalzen wurden in entsprechender Weise erhalten. EMMERLING.

Aethylverbindungen. Aethylalkohol*), $CH_3 \cdot CH_2OH$(Alkohol, Weingeist). Diese hervorragende organische Verbindung, welche den Ausgangspunkt zur Darstellung zahlreicher Aethylverbindungen bildet, entsteht und wird im Grossen gewonnen als ein Produkt der sogen. alkoholischen Gährung (s. d.), d. h. bei der Gährung des Zuckers, resp. zucker- oder stärkmehlreicher Früchte, durch Hefepilze (*Saccharomyces*-Arten). Da die verschiedensten Früchte Zucker oder Kohlenhydrate enthalten, die durch Fermentwirkungen in Glucose übergehen, so lassen sich in sehr mannigfacher Weise alkoholreiche Gährungsprodukte gewinnen. Durch wiederholte fractionirte Destillation gewinnt man aus diesen den rectificirten Weingeist (Sprit) von 90—96 § Alkohol, durch Entwässerung daraus den absoluten Alkohol. Die Hauptentwässerungsmittel bilden Chlorcalcium oder gebrannter Kalk.

In Laboratorien bedient man sich meist des letzteren. Ist der Weingeist sehr wasserhaltig, so darf man nicht die ganze zur Entwässerung erforderliche Kalkmenge, sondern nur einen Theil auf einmal eintragen, destillirt ab und entwässert das Destillat in derselben Weise noch einmal oder öfter. Ist der Alkohol hinreichend stark (ca. 0,792 spec. Gew. bei 20°), so empfiehlt sich zur schliesslichen Entwässerung $\frac{1}{2}$—1 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bei aufwärts gerichtetem Kühler (1). Zur Entfernung der letzten Spuren Wasser wird empfohlen Baryt, oder Erhitzen mit kleinen Mengen Kieselsäureäther (2) im zugeschmolzenen Kolben auf 100° und Abdestilliren.

Kleine Mengen von Alkohol entstehen auch bei anderen Gährungsprocessen, z. B. bei der Milchsäuregährung (3), bei der Schizomycetengährung des Glycerins (4) in Gegenwart von kohlensaurem Kalk bei 40°, desgl. aus Mannit (5), citronensaurem Kalk (6), glycerinsaurem Kalk (7), weinsaurem Kalk (8). In Früchten,

*) 1) ERLENMEYER, Ann. 160, pag. 249. 2) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. chim. phys. [4] 9 pag. 10. 3) BERTHELOT, GMELIN, Suppl. I., pag. 156. 4) FITZ, Ber. 9, pag. 1348. 5) FITZ, Ber. 11, pag. 1895. 6) FITZ, Ber. 11. pag. 1895. 7) FITZ, Ber. 12, pag. 474. 8) FITZ, Ber. 12, pag. 476. 9) MÜNTZ, Ann. chim. phys. [5] 13, pag. 543. 10) GUTZEIT, Ann. 177, pag. 344. 11) MÜNTZ, Compt. rend. 92, pag. 499. 12) HEMILIAN, Ber. 8, pag. 661. 13) O. WITT, Ber. 10, pag. 2227, 14) MARKOWNIKOFF, Ber. 9, pag. 1441. 15) GORIAINOW u. BUTLEROW, Ann. 169, pag. 146. 16) BERTHELOT, Ann. chim. phys. [3] 43, pag. 389. 17) LINNEMANN, Ann. 148, pag. 249. 18) PAGLIANI, Ber. 10, pag. 2056. 19) LINNEMANN, Ann. 144, pag. 129. 20) MENDELEJEW, Zeitschr. d. Chemie 1865, pag. 257. 21) Ders. POGG. Ann. 141. pag. 622. 22) MITCHELL, GMELIN IV, pag. 550. 23) REGNAULT, Mém. de l'acad. 26, pag. 374. 24) HIRN, Jahresber. d. Chemie 1867, pag. 51. 25) KOHLRAUSCH, POGG. Ann. Erg. 8, pag. 12. 26) JUL. THOMSEN, Ber. 6, pag. 1341. 27) SÖMMERRING, GMELIN IV., pag. 597. 28) DÖBEREINER u. A. GMELIN IV., pag. 555. 29) BERTHELOT, Ann. chim. phys. [3] 33, pag. 295. 30) REISET und MILLON, GMELIN IV., pag. 551. 31) TRUCHOT, Ber. 10, pag. 900. 32) LIEBIG, Ann. 14, pag. 137. 33) LIEBEN, Ber. 3, pag. 907. 34) STAS, Ann. 64, pag. 324. 35) HARDY, Compt. rend. 79, pag. 806. 36) HOUZEAU, Ber. 5, pag. 727. 37) RENARD, Compt. rend. 80, pag. 105. 38) THÉNARD, GMELIN IV., pag. 564. 39) LANGLOIS, ibid., pag. 567. 40) GMELIN IV., pag. 585. 41) ibid., pag. 586. 42) MAGNUS, POGG. Ann. 47, pag. 509. 43) PAGLIANI, Jahresber d. Chem. 1878, pag. 518. 44) DUMAS u. STAS, Ann. 35, pag. 132. 45) KRAUT, Ann. 157, pag. 323. 46) JAHN, Ber. 13, pag. 987. 47) LIEBEN, Ann., Suppl. 7, pag. 218. 377. 48) BERTHELOT, Ann. 162, pag. 192. 49) E. W. DAVY, Jahresber. d. Chem. 1876, pag. 1008. 50) TRESH, Tübing. Jahresber. d. Chem. 1879, pag. 130. 51) RICHE u. BARDY, Compt. rend. 82, pag. 768. 52) BETTELLI, Ber. 8, pag. 72. 53) RICHE u. BARDY, Ber. 8, pag. 697. 54) CLAUS, Ber. 10, pag. 927. 55) WANKLYN, Ann. 150, pag. 200. 56) GEUTHER u. SCHEITZ, Zeitschr. d. Chem. 1868, pag. 378. 57) WANKLYN, Ann. 150, pag. 206. 58) BERTHELOT, Ann. chim. phys. [5] 46, pag. 180. 59) GLADSTONE u. TRIBE, Jahresber. d. Chem. 1876, pag. 329. 60) LAMY, Compt. rend. 55, pag. 836; 59, pag. 780. 61) CHODNEW, Ann. 71, pag. 256. 62) ROBIQUET, GMELIN, Suppl. I., pag. 164. 63) WILLIAMS, Ber. 9, pag. 1135. 64) SCHÜTZENBERGER, Ann., Suppl. 8, pag. 253. 65) BEDSON, Ber. 8, pag. 189, 9, pag. 74. 66) LEWY, Journ. f. pr. Chem. [1] 37, pag. 481.

Pflanzentheilen vollzieht sich bei Ausschluss der Luft, z. B. im Stickgas (9), ein der Gährung ähnlicher Process unter Bildung kleiner Mengen von Alkohol. In unreifen und reifen Früchten mehrerer Pflanzen wurde das Vorkommen des Alkohols resp. seiner Aether beobachtet (10). Sehr kleine Mengen Alkohol, wahrscheinlich herstammend von den zahlreichen überall stattfindenden Gährungsvorgängen, wurden nachgewiesen im Boden, Wasser, in der Luft (11). Alkohol findet sich ferner im rohen Holzgeist und Aceton (12), sowie im Steinkohlentheer (13). Von physiologischem Interesse ist das Vorkommen im Harn der Diabetiker (14).

Synthetisch entsteht Alkohol, wenn man Aethylen bei 160° von Schwefelsäure absorbiren lässt (15). Die gebildete Aethylschwefelsäure liefert beim Destilliren mit der 5—6 f. Menge Wasser Alkohol (16). Alkohol wird ferner künstlich erzeugt durch Reduction von Essigsäureanhydrid mit gepulvertem Natriumamalgam (17); durch trockne Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Kalk neben Aldehyd und Aceton (18); durch Zersetzen von Aethylamin durch salpetrige Säure, resp. Erwärmen einer Lösung von salpetrigsaurem Aethylamin (19).

Der Alkohol bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 0,80625, bei 15° 0,79367 hat (20). Der Siedepunkt liegt bei 78,30° unter 760 Millim. Druck (20). Die sogen. absolute Siedetemperatur liegt gegen 250° (21). Der Alkohol erstarrt nicht in der Kälte, wird aber bei hohen Kältegraden dickflüssig (22). Die Spannkraft der Dämpfe des Alkohols bei Temperaturen von — 20 bis 155° wurde von REGNAULT (23), die Ausdehnung des flüssigen Alkohols (unter Druck) bei Temperaturen von 19—151° von HIRN (24) bestimmt. Der Alkohol hat ein sehr geringes electrisches Leitungsvermögen (25). Derselbe zeichnet sich aus durch starke Anziehung gegen Wasser, welche sich in der bedeutenden Wärmeentwicklung bei der Vermischung beider Flüssigkeiten (Wärmetönung) (26) äussert.

Thierische Membran wird von Alkohol langsamer durchdrungen als von Wasser, weshalb Weingeist, in eine Blase eingeschlossen, sich an warmer Luft concentrirt (27).

Der brennende Geschmack des Alkohols, seine starken und giftigen Wirkungen auf den thierischen Organismus sind bekannt.

Der Alkohol bildet ein Lösungsmittel für sehr viele organische Substanzen. Mehr oder weniger löslich in ihm sind Phosphor, Schwefel, Jod; viele Haloidverbindungen wie Chlormagnesium — Chlorlithium — Jodcadmium; Kupfer-, Quecksilber-, Eisen-, Platin-, Goldchlorid; viele Nitrate und Cyanverbindungen. Alkohol brennt mit blauer nicht russender Flamme unter starker Wärmeentwicklung. Luft oder Sauerstoff, welche eine gewisse Menge von Alkoholdampf enthalten, explodiren bei der Entzündung.

An der Oberfläche von Platinmoor findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame unvollkommene Verbrennung statt, deren Lebhaftigkeit sich beim vorhergehenden Anwärmen bis zum Erglühen des Platins steigert. Als Produkte der unvollständigen Verbrennung sind ausser Kohlensäure und Wasser auch Aldehyd, Essigsäure, Acetal, Ameisensäure, Essigäther beobachtet (28).

Alkoholdampf, durch eine glühende mit Bimssteinstückchen gefüllte Porzellanröhre geleitet, erzeugt Benzol, Naphtalin, Phenol, Essigsäure, Aldehyd (29), auch Wasserstoff, Aethylen, Kohlenoxyd, Methan, Acetylen.

Beim Durchleiten durch eine Röhre mit Platinschwamm tritt schon bei 220° Gasbildung ein (30).

Der electrische Funken erzeugt, durch siedenden Alkohol schlagend, Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd (31). Beim Destilliren über dunkelroth glühenden Zinkstaub entsteht ein Gemenge von Methan, Kohlenoxyd, Wasserstoff (46).

Die Einwirkung des Chlors auf Alkohol ist eine energische, im direkten Lichte sich bis zur Entzündung steigernde; der Verlauf der Reaction ein complicirter. Es entsteht Aldehyd (32) und schliesslich Trichloraldehyd oder Chloral, das in Verbindung mit Alkohol als Chloralalkoholat auftritt (33); die bei der Substitution gebildete Salzsäure erzeugt Chloräthyl. Ferner entsteht durch Oxydation Acetal (34) und Chlorderivate desselben, wie auch Essigsäure und Essigäther.

Chlorkalk erzeugt Chloroform (s. d.). Brom wirkt ähnlich wie Chlor, die Hauptprodukte sind Bromäthyl, Bromal und Bromalalkoholat (35). Jod wirkt nur langsam unter Bildung von Jodäthyl. Bei Gegenwart von Kali entsteht leicht Jodoform.

Ozon erzeugt Aldehyd, Essigsäure, Wasserstoffsuperoxyd (36).

Bei Einwirkung von electrolytischem Sauerstoff wurde ausserdem Acetal und eine in Wasser wenig lösliche flüssige Verbindung $C_4H_{10}O_2$ beobachtet, welche bei 88—90° siedet, vielleicht ein Acetal, in welchem die eine C_2H_5 Gruppe durch H ersetzt ist: $CH_3 \cdot CH{\cdot OH \atop OC_2H_5}$ (37).

Starke Salpetersäure wirkt unter Wärmeentwickelung, die sich bis zum Kochpunkt steigert, heftig auf Alkohol ein. Es entstehen ausser Stickgas und den Oxyden des Stickstoffs Kohlensäure, Blausäure, Ameisensäure, Aldehyd, Essigsäure, Oxalsäure, Aethylnitrit (38). Bei Gegenwart von salpetersaurem Harnstoff entsteht Aethylnitrat (s. d.). Bei langsamer Einwirkung der Salpetersäure entstehen Glyoxal, Glycolsäure, Glyoxylsäure (s. d.).

Chlorsäure in Alkohol getropft bewirkt Entflammung (39).

Weingeist mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure destillirt, liefert Aldehyd (s. d.), Essigsäure, Essigäther. Aehnliche Produkte, auch Ameisensäure, entstehen beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure (40).

Osmiumsäure scheidet in 24 Stunden reducirtes Metall aus (41).

Schwefelsäureanhydrid bildet Carbylsulfat, ($C_2H_4 \cdot 2SO_3$), Aethionsäure, Isäthionsäure, Aethylschwefelsäure (42); bei starker Abkühlung entsteht schwefelsaures Aethyl. Schwefelsäurehydrat erzeugt bei Ueberschuss von Alkohol Aether (s. d.), bei überschüssiger Säure Aethylen (s. d.). Aehnlich wirken andere wasserentziehende Mittel z. B. Chlorzink.

Schweflige Säure, bei 200° auf Alkohol einwirkend, lässt entstehen Aethylschwefelsäure, freie Schwefelsäure, Aether, Mercaptan und Schwefel (43).

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff erzeugen resp. Chlor-, Brom-, Jodäthyl. Phosphorchlorür zerlegt den Alkohol unter Bildung von Chlorwasserstoff, Chloräthyl, Phosphorigsaurem Aethyl.

Aehnlich wirken andere leicht zersetzbare Chloride (Bor — Silicium — Zinnchlorid u. a.).

Fixe Alkalien bilden, wenn Alkohol in der Wärme darauf einwirkt, Wasserstoffgas und essigsaures Alkali (44). Kalium, Natrium entwickeln Wasserstoff unter Bildung von Kalium- resp. Natriumäthylat (vergl. u.).

Essigsaures Zink und andere Acetate werden durch Alkohol in der Wärme partiell nach Art der Wirkung einer Basis zerlegt, unter Entstehung von etwas Aethylacetat und Ausscheidung von Zinkoxyd (45).

Zum Nachweis kleiner Mengen von Alkohol kann man sich in vielen Fällen der sogen. Jodoformreaction bedienen, welche sich durch grosse Empfindlichkeit auszeichnet. Man trägt wenig Jod und einige Tropfen Kali in die im Röhrchen mässig erwärmte Flüssigkeit. Es tritt bei Gegenwart von Alkohol der charakteristische Geruch des Jodoforms und zugleich, bei nicht zu geringen Mengen, eine Trübung durch die Ausscheidung desselben ein. Man hat indessen zu beachten, dass zahlreiche andere Kohlenstoffverbindungen sich bei dieser Reaction ebenso verhalten (47).

Als Reactionen auf Alkohol wurden ausserdem empfohlen: Einwirkung von wenig Chlorbenzoyl, darauf Zusatz von Kali und Erwärmen: Geruch des benzoesauren Aethyls (48); oder Versetzen mit einer Lösung von Molybdänsäure (1 Th.) in Schwefelsäure (10 Th.), Bläuung beim Erwärmen bei Gegenwart von Alkohol (49); oder Destilliren mit Chromsäuregemisch und Vermischen des Destillats mit Natron: Gelbfärbung durch Aldehyd (50); endlich wurde zum Nachweis von Weingeist im Holzgeist empfohlen: Destilliren mit wenig Schwefelsäure, oxydiren des Destillats mit Schwefelsäure und übermangansaurem Kalium, Entfärbung durch Natriumhyposulfit und Zusatz von sehr verdünnter Fuchsinlösung: Violettfärbung durch den gebildeten Aldehyd. Durch diese Reaction lässt sich noch etwa 1 Th. Alkohol in 1000 Th. Wasser entdecken (51). Zum Nachweis von Fuselöl in Alkohol wurde empfohlen, denselben mit Wasser zu verdünnen und mit Chloroform auszuschütteln, welches dann beim Verdunsten das Fuselöl zurücklässt (52). Eine Methode zum Nachweis von Methylalkohol im Aethylalkohol wurde auf die Bildung von Methylviolett gegründet (53). Zur Erkennung einer Spur Wasser im Alkohol wurde empfohlen, in letzterem eine kleine Menge Anthrachinon zu lösen und etwas Natriumamalgam hinzuzufügen. Absoluter Alkohol erzeugt eine grüne, bei Spuren von Wasser aber eine rothe Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet und beim Stehen zurückkehrt (54).

Verbindungen des Alkohols, Alkoholate.

Natrium wirkt, wenn es in Scheiben in absoluten Alkohol eingetragen wird, unter Wasserstoffentwickelung. Die Masse wird zuletzt dickflüssig und scheidet beim Erkalten eine Krystallmasse ab von der Zusammensetzung $C_2H_5 \cdot ONa \cdot 3(C_2H_5 \cdot OH)$. Diese Verbindung ist unlöslich in Aether, leichter löslich in einer Mischung von Essigäther und Aether; sie verliert erst über 100° Alkohol und geht bei 200° in reines Natriumäthylat über: $C_2H_5 \cdot ONa$. Dieses ist weiss, amorph, schmilzt nicht (wie die Krystallmasse), sondern zersetzt sich bei Rothgluth mit Gasentwickelung und Verkohlung (55). Für eine Verbindung $C_2H_5 \cdot ONa \cdot 2(C_2H_5 \cdot OH)$ wurde Löslichkeit in Aether angegeben (56).

Kalium wirkt ähnlich wie Natrium, äusserst heftig. Beim Erhitzen des zuerst entstehenden noch nicht untersuchten Alkoholats auf 200° bildet sich das reine Kaliumäthylat (57). Angaben liegen ferner vor über ein Baryumäthylat, $Ba(OC_2H_5)_2$ (58), Aluminiumäthylat, $Al_2(OC_2H_5)_6$, im Vacuum destillirbar (59), ein Thalliumäthylat, C_2H_5OTl, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 3,55, sehr stark lichtbrechend, bei — 3° erstarrend (60).

Mit mehreren Chloriden und Nitraten existîren Verbindungen des Alkohols, in welchen der letztere die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint, wahre Alkoholate; z. B.

$CaCl_2 + 4C_2H_6O$ (61), $SnCl_4 + 2C_2H_6O$ (62), $SbCl_5 + C_2H_6O$ (63). Die Verbindung $PtCl_4 + 2C_2H_6O$ bildet eine krystallinische, rothgelbe, sehr zerfliessliche Masse (64). Das Alkoholat, $MgN_2O_6 + 6(C_2H_6O)$, bildet eine margarinähnliche Masse (61).

In manchen Chloriden, Jodiden sind die Affinitäten des Metalls theils durch Chlor, Jod, theils durch den Alkoholrest (OC_2H_5) gesättigt, z. B.

$TiCl_3(OC_2H_5)$, $Ti \cdot Cl_4(OC_2H_5)_2$, $VdCl_3(OC_2H_5)_2$ (65), $SnCl_3(OC_2H_5) + C_2H_6O + \frac{1}{2}H_2O$ (66).

Bekannt sind mehrere Alkoholate mit organischen Verbindungen, z. B. Chloralalkoholat.

Aethyläther*); Aether, Schwefeläther, Vinäther.

Der Weingeist verwandelt sich beim Erwärmen mit vielen wasserentziehenden Substanzen in Aethyläther.

*) 1) BOULLAY, Journ. de Pharm. 1, pag. 97; Handwört. d. Ch. 1, pag. 107. 2) KOLBE, Org. Chem. II. Aufl., Bd. 1, pag. 145. 3) LIEBEN, Ann. 165, pag. 135. 4) GMELIN, IV, pag. 576. 5) HENNEL, Ann. chim. phys. 39, pag. 190. 6) WILLIAMSON, Ann. 77, pag. 37, 81, pag. 73. 7) BOULLAY, GMELIN IV, pag. 529. 8) DESFOSSES, Ann. chim. phys. 16, pag. 72, 443. 9) MARCHAND, J. f. pr. Ch. 13, pag. 499. 10) MASSON, Ann. chim. phys. [2] 69, pag. 240.

Am geeignetsten zur Darstellung dieser Verbindung ist die Schwefelsäure, wenn man nach der Methode von BOULLAY (1) verfährt.

Man schichtet in einer geräumigen Schale 5 Th. 90§igen Weingeist über 9 Th. conc. Schwefelsäure und rührt dann um, wobei sich die Mischung stark erhitzt. Man destillirt dann aus einer Retorte, welche mit sehr guter Kühlung verbunden ist. Der Tubus der Retorte hat zwei Durchbohrungen, von denen die eine zur Aufnahme des Thermometers, die andere für einen Tropftrichter bestimmt ist. Beide tauchen in die Flüssigkeit. Die Aetherbildung vollzieht sich bei ca. 140° und hat man die Feuerung so zu reguliren, dass die Temperatur nicht unter 135° sinkt und nicht über 140° steigt. Durch den Tropftrichter lässt man, wenn die Destillation begonnen hat, Weingeist zutröpfeln und zwar so rasch als der Aethyläther in die Vorlage destillirt. Man unterbricht die Destillation am besten, wenn etwa die dreifache Menge des in der Mischung enthaltenen Alkohols zugesetzt ist (2).

Das Rohprodukt enthält noch Wasser, Alkohol, schweflige Säure und bisweilen Essigsäure. Zur Entfernung der letzteren beiden Verunreinigungen wird mit Kalkmilch durchgeschüttelt und nochmals destillirt. Zur Entfernung der ersteren beiden wählt man gewöhnlich Chlorcalcium, da dieses sowohl Wasser als Alkohol bindet. Um aber ganz alkoholfreien Aether zu gewinnen, muss man den Aether 20—30mal oder so lange mit Wasser ausschütteln, bis letzteres keine Jodoformreaction (vergl. Alkohol) mehr zeigt. Die letzten Spuren Wasser werden schliesslich mit Natrium entfernt, wobei die atmosphärische Feuchtigkeit durch Chlorcalcium abgehalten werden muss (3).

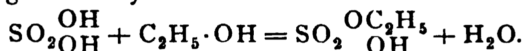
Die Thatsache, dass durch eine beschränkte Menge Schwefelsäure eine grössere Menge Alkohol ätherificirt werden kann, hat die Chemiker viel beschäftigt und mehrere Aetherbildungstheorien hervorgerufen (4). Ein wichtiges Moment zur Erklärung wurde durch die Entdeckung gewonnen, dass beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure zuerst Aethylschwefelsäure entsteht (5). Man nahm an, dass diese dann bei der hohen Temperatur in Schwefelsäure und

---

11) BERTHELOT, Compt. rend. 34, pag. 801. 12) REYNOSO, Ann. chim. phys. [3] 48, pag. 427. 13) CHANCEL, Compt. rend. 31, pag. 521. 14) ERLENMEYER, Ann. 162, pag. 380. 15) KOPP, Ann. 64, pag. 214. 16) REGNAULT, Mém. de l'Acad. t. 26, pag. 393. 17) LADENBURG, Ber. 11, pag. 822. 18) FRANCHIMONT, Ber. 10, pag. 830. 19) CONNEL, GMELIN IV, pag. 532. 20) GMELIN IV, pag. 543. 21) BUCHHOLZ, GMELIN VI, pag. 539. 22) SESTINI, Zeitschr. d. Ch. 1868, pag. 718. 23) CAILLETET, Ber. 5, pag. 986. 24) GAY-LUSSAC, GMELIN IV, pag. 545. 25) C. LIEBERMANN, Ber. 12, pag. 1294. 26) DRAPER, Jahresb. d. Ch. 1877, pag. 76. 27) DAVY u. A., GMELIN IV, pag. 533. 28) LEGLER, Ber. 14, pag. 602. 29) SCHÖNBEIN, GMELIN IV, pag. 535. 30) FERRIÈRE, Ber. 5, pag. 432. 31) LIEBIG, Ann. 14, pag. 134, 147. 32) BERTHELOT, GMELIN, Suppl. I, pag. 154. 33) REISET u. MILLON, Ann. chim. phys. [3] 8, pag. 290. 34) LIEBIG, Ann. 1, pag. 220. 35) MALAGUTI, Ann. chim. phys. 70 [2], pag. 337. 36) LÖWIG, POGG. Ann. 36, pag. 551. 37) HOUZEAU, Ber. 5, pag. 727. 38) BERTHELOT, Ber. 14, pag. 1200. 39) SCHEELE, GMELIN IV, pag. 541. 40) GRABOWSKY, Ber. 3, pag. 988. 41) BOULLAY, GMELIN IV, pag. 539. 42) HENNELL, POGG. Ann. 14, pag. 281. 43) SUERSEN, GMELIN IV, pag. 540. 44) SILVA, Ber. 8, pag. 904. 45) GEHLEN, GMELIN IV, pag. 540. 46) DUMAS u. STAS, Ann. chim. phys. [2] 73, pag. 156. 47) LIEBEN, Ann. 165, pag. 136. 48) ERLENMEYER u. TSCHEPPE, Ztschr. d. Chem. 1868, pag. 343. 49) LIEBEN, Ann. Suppl. VII, pag. 221. 50) SCHÜTZENBERGER, Ann. 167, pag. 86. 51) BEDSON, Ber. 8, pag. 189. 52) NICKLÈS, Compt. rend. 52, pag. 396, 869. 53) ROBIQUET, GMELIN, Supl. I, pag. 155. 54) WILLIAMS, Ber. 9, pag. 1135. 55) NICKLÈS, Compt. rend. 58, pag. 537. 56) WURTZ u. FRAPOLLI, Ann. 108, pag. 226. 57) OSC. JACOBSEN, Ber. 4, pag. 215. 58) LIEBEN, Ann. 146, pag. 180. 59) A. BAUER, Ann. 134, pag. 175. 60) REGNAULT, GMELIN IV, pag. 908. 61) MALAGUTI, GMELIN IV, pag. 908. 62) KREY, Jahresber. d. Ch. 1876, pag. 475. 63) HENRY, Ber. 4, pag. 101. 64) PATERNO u. PISATI, Jahresb. d. Ch. 1872, pag. 303. 65) WISLICENUS u. HARROW, Ann. 192, pag. 111. 66) KESSEL, Ber. 10, pag. 1668, 1672. 67) WILLIAMSON, Ann. 81, pag. 77. 68) Handwörterb. I, pag. 113.

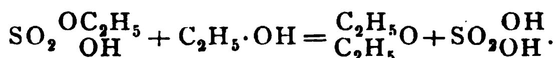
Aether zerfalle. Schwierigkeiten machte es aber nun, zu erklären, dass bei einer Temperatur, bei welcher sich Aethylschwefelsäure bildet, solche auch zerlegt werden könne. Diese wurden erst gehoben durch WILLIAMSON (6), welcher zeigte, dass die Aetherbildung auf zwei gleichzeitig sich vollziehenden Reactionen beruhe:

1. Entstehung der Aethylschwefelsäure.



$$SO_2{}^{OH}_{OH} + C_2H_5 \cdot OH = SO_2{}^{OC_2H_5}_{OH} + H_2O.$$

2. Entstehung von Aether durch Einwirkung eines 2. Mol. Alkohol und Rückbildung von Schwefelsäure.



$$SO_2{}^{OC_2H_5}_{OH} + C_2H_5 \cdot OH = {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}O + SO_2{}^{OH}_{OH}.$$

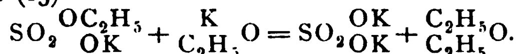
Die freiwerdende Schwefelsäure kann ihre Wirkung nun von Neuem beginnen und es erklärte sich somit, dass eine bestimmte Menge der Säure eine grössere Menge Alkohol in Aether zu verwandeln vermag.

Den vollkommensten Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie hat WILLIAMSON durch die Darstellung der sog. gemischten Aether geliefert, d. h. solcher Aetherarten, an deren Bildung zwei verschiedene Alkohole Theil nehmen. Bei der Einwirkung von Alkohol auf Amylschwefelsäure bildete sich z. B. der Aethyl-Amyläther.

Eine partielle Aetherbildung kann bei höherer Temperatur durch viele Wasser entziehende Substanzen bewirkt werden,

so durch Phosphorsäure, Arsensäure (7), Fluorborgas (8); ferner durch verschiedene Salze, besonders Chloride, wie Zinnchlorid (9), Chlorzink (10), Chlorcalcium und Strontium (11), Mangan-, Cobalt-, Nickelchlorür, Cadmiumchlorid. Eisenchlorür soll Alkohol bei 240° vollständig ätherificiren (12).

Aethyläther bildet sich auch beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumäthylat: (13)



$$SO_2{}^{OC_2H_5}_{OK} + {}^{K}_{C_2H_5}O = SO_2{}^{OK}_{OK} + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}O.$$

Entsprechend verläuft die Reaction zwischen Natriumäthylat und Jodäthyl (6). Schwefelsaures Aethyl, $SO_2(OC_2H_5)_2$, liefert beim Destilliren mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge Alkohol ebenfalls Aethyläther (14), Bromäthyl beim Erhitzen mit Weingeist auf 200° (12).

Der Aether ist eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem erfrischendem Geruch. Das spec. Gew. ist 0,7289 bei 6,9°; der Siedepunkt 34,9° bei 760 Millim. (15). Der Aether verdunstet sehr rasch, und bewirkt daher unter geeigneten Bedingungen starke Abkühlung (Anwendung zu Eismaschinen). Die Spannkraft der Dämpfe bei Temperaturen von — 20 bis 120° wurde von REGNAULT ermittelt (16). Der sogen. absolute Siedepunkt des Aethers liegt bei ca. 196° (17). Absoluter Aether gefriert nicht bei ca. — 80° (18). Er verhält sich selbst einem starken Strom gegenüber als Nichtleiter (19).

Das Einathmen der Dämpfe bewirkt Betäubung und Gefühllosigkeit, weshalb der Aether als schmerzstillendes Mittel Anwendung findet.

In Aether lösen sich viele Substanzen, besonders organische, wie die Fette, manche Harze, Alkaloïde, Säuren. Etwas löslich sind Phosphor und Schwefel, Jod reichlich.

Die ätherische Jodlösung leitet etwas den electrischen Strom (20). Mehrere Chloride, wie Uranyl-, Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Goldchlorid lösen sich in Aether. Die Lösung des salpetersauren Urans in Aether wird am Licht zersetzt (21). Löslich sind die Phosphorsäure, Osmiumsäure, welche in 24 Stunden sich zu Metall reducirt. Mit flüssiger schwefliger Säure ist Aether mischbar (22), mit flüssiger Kohlensäure in jedem Verhältniss (23). 1 Vol. Aether

absorbirt 5 Vol. Cyangas und mischt sich leicht mit Blausäure (24). Wichtig für Exsiccatoren, beim Verdunsten ätherischer Lösungen, ist die Eigenschaft des Paraffins, in 8—9 Stunden sein gleiches Gewicht Aether zu absorbiren (25). Wasser löst ca. $\frac{1}{14}$ Aether. Salzsäure von 1,196 spec. Gew. (100 Vol.) lösen bei 16° 162,5 Vol. Aether, der durch Wasserzusatz wieder abgeschieden wird (26).

Der Aether ist höchst entzündlich, brennbar mit weisser, mässig leuchtender Flamme. Sein Dampf bildet mit Luft ein sehr explosives Gemenge, weshalb das Arbeiten mit Aether und die Aufbewahrung desselben die grösste Vorsicht erfordert. An der Oberfläche von zuvor erhitztem Platin oder Glas erleidet der Aetherdampf eine langsame Verbrennung unter Erzeugung eines phosphorescirenden Dampfes und Bildung einer sehr stechend riechenden, zu Thränen reizenden Substanz, der sogen. Lampensäure (27).

Man kann diese Erscheinungen leicht beobachten, wenn man im Dunkeln mit einem nicht bis zum Glühen erhitzten Glasstab in einem Schälchen rührt, welches einige Tropfen Aether enthält.

Es entstehen hierbei auch Aldehyd, Acetal, Essigsäure, Ameisensäure.

Die Lampensäure bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,015 spec. Gew., saurer Reaction, widrig stechendem Geruch.

Mit Salpetersäure liefert sie Oxalsäure, mit Braunstein erwärmt Kohlensäure, mit Schwefelsäure unter Bräunung den Geruch der Ameisensäure. Sie löst Kupferoxyd, lässt aber beim Kochen rothes Oxydul niederfallen. Auch nach neueren Untersuchungen, auf die wir nur verweisen (28), besitzt diese Verbindung sehr ungewöhnliche Eigenschaften.

Aether, der langsamen Verbrennung an der Oberfläche eines warmen Platindrahts unterworfen, nimmt gewisse Eigenschaften des Ozons an, bläut z. B. Jodkaliumstärkekleister (29).

Auch gewöhnlicher Aether hat zuweilen die Eigenschaft (der Ozonträger), aus Jodkalium Jod frei zu machen (30).

Beim Destilliren durch ein mit Glasstücken gefülltes glühendes Rohr liefert der Aether Methan, Aethylen, Aldehyd, Wasser, welche Produkte sich vielleicht nach der Gleichung $3C_4H_{10}O = 2C_2H_4O + H_2O + 3C_2H_4 + 2CH_4$ bilden (31).

Das Gasgemenge enthält aber auch Acetylen (32), und ausserdem bilden sich kleine Mengen von Kohle, brenzlichtem Oel, und Naphtalin; bei Gegenwart von Platinschwarz findet schon bei 220° eine Gasentwicklung statt (33).

Im Chlorgas entflammt Aether unter Abscheidung von Kohle. Beim langsamen Einleiten von Chlor entzündet sich jede Blase und es bildet sich zuletzt eine schwarze, theerartige Masse (34). Wird Chlor in Aether eingeleitet, welcher sich in einer Kältemischung befindet, und später erst erwärmt bis 135—142°, so entstehen die ersten Chlorderivate des Aethers, und als Nebenprodukte Chloräthyl, Chloral, Aldehyd (35). Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor, besonders im Licht, bilden sich auch die höheren Chlorderivate des Aethers (s. d.).

Brom scheint ähnlich dem Chlor, aber langsamer zu wirken. Die hyacinthrothe Lösung entfärbt sich in einigen Tagen. Nach 12 Tagen enthielt sie Bromwasserstoff, Bromäthyl, Bromal und sog. Bromnaphta (36).

Bei der Einwirkung von Ozon auf Aether wurden beobachtet Aldehyd, Essigsäure, Wasserstoffsuperoxyd (37), bei Anwendung von absolutem Aether Aethylsuperoxyd von der Zusammensetzung $C_8H_{20}O_3$ (38). Oxydationsmittel wirken besonders beim Erwärmen heftig auf Aether ein, wobei sich gewöhnlich Essigsäure, Kohlensäure, zuweilen auch Aldehyd, Essigäther, Oxalsäure, bilden. So wirken Braunstein und Schwefelsäure (39), Chromsäuregemisch (40), Salpetersäure (41). Wasserfreie Schwefelsäure wird vom Aether mit Begierde absorbirt. Die Flüssigkeit enthält dann schwefelsaures Aethyl, Aethionsäure und Aethylschwefel-

säure (s. d.). Gewöhnliche Schwefelsäure nimmt den Aether scheinbar unverändert auf, aber in der Wärme entstehen Aethylschwefelsäure (42), Aethionsäure, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Aethylenbildung zersetzen. Chlorwasserstoff erzeugt Chloräthyl (43), Jodwasserstoff Jodäthyl (44).

Eisenchlorid in Aether gelöst wird am Licht unter Abscheidung von Eisenchlorür reducirt. Aehnlich verhält sich Chloruranyl (45).

Wird Aetherdampf über glühenden Kalikalk geleitet, so bilden sich Wasserstoff, Methan, Essigsäure, Kohlensäure (46). Absoluter Aether wird durch Natrium nicht verändert, und ebensowenig durch gebrannten Kalk, geschmolzenes Kali oder Pottasche. Im wasserhaltigen Zustand gelingt seine Umwandlung in Alkohol. Reines Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, nach mehreren Monaten sind jedoch stets Spuren von Alkohol durch die Jodoformreaction nachweisbar. Rascher vollzieht sich die Alkoholbildung beim Erhitzen des Aethers mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (47), oder beim Erhitzen mit Wasser und einer kleinen Menge Schwefelsäure auf 150—180° (48).

Zur Prüfung des Aethers auf Alkohol eignet sich am besten Ausschütteln mit Wasser, welches dann bei Gegenwart von Alkohol die Jodoformreaction giebt (49).

Beim Vermischen desselben mit Brom in einer Kältemischung entsteht ein rothes, zerfliessliches Additionsprodukt (50), $(C_4H_{10}O)_2Br_6$, welches bei 22° schmilzt und durch Wasser leicht zersetzt wird. Zahlreiche Verbindungen des Aethers existiren mit Bromiden und Chloriden:

$TiCl_4 + C_4H_{10}O$ (51); $SnBr_4 + C_4H_{10}O$ (52); $SnCl_4 + 2C_4H_{10}O$ (53); $SbBr_3 + C_4H_{10}O$; $SbBr_3 + 2(C_4H_{10}O)$ (52); $SbCl_5 + C_4H_{10}O$ (54); $BiBr_3 + C_4H_{10}O + 2H_2O$ (52); $Al_2Br_3 + C_4H_{10}O$ (52); $TlBr_3 + 1\frac{1}{2}C_4H_{10}O$; $TlCl_3 + C_4H_{10}O \cdot HCl + 1$ (?) H_2O (55); $2HgBr_2 + 3C_4H_{10}O$ (52).

Substitutionsderivate des Aethyläthers.

Monochloräther, $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, das erste Produkt der Einwirkung des Chlors auf Aether. Dieselbe Verbindung entsteht bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Aldehydlösung (56). Siedet bei 97—98° (57). Giebt mit Natriumäthylat Acetal, mit Schwefelsäure zersetzt er sich in Aethylschwefelsäure, Salzsäure, Aldehyd. Mit Wasser entsteht Aldehydalkoholat, $CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot OC_2H_5$, Flüssigkeit, welche bei 50° siedet (57).

Dichloräther, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, entsteht bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors auf Aether, wenn Erwärmung über gewöhnliche Temperatur vermieden wird (58). Farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 1·174 bei 23°, Siedep. 140—145° (58). Der Dichloräther brennt mit leuchtender, grüngesäumter Flamme. Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung von Monochloraldehydalkoholat, $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot OC_2H_5$, eine bei 95—96° siedende Flüssigkeit (57). Natriumäthylat (57) (58), oder Kaliumacetat bei Gegenwart von Alkohol (59), bilden Monochloracetal. Beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat im zugeschmolzenen Rohre wird auch das 2. Mol. Chlor durch C_2H_5O ersetzt und es entsteht der Biäthoxyläther, $C_4H_8(OC_2H_5)_2 \cdot O$ (58).

Trichloräther, $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, entsteht aus Dichloracetal und Phosphorchlorid. Siedep. 167—168° (62).

Tetrachloräther, $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, aus Chloralkoholat und Phosphorchlorid (63). Siedep. 189·7 bei 758·7 Millim. (64).

Pentachloräther, $C_2Cl_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, bildet das Endprodukt der Behandlung von Aether mit Chlor in der Wärme. Farblose, dickliche Flüssigkeit von 1·645 spec. Gew. (57).

Perchloräther, $C_2Cl_5 \cdot O \cdot C_2Cl_5$, entsteht als Endprodukt bei der Sättigung von Aether mit Chlor im Sonnenlicht. Krystallblättchen vom Schmp. 69° (60). Beim Erhitzen auf 300° zerfällt die Verbindung in Trichloracetylchlorid und Dreifach-Chlorkohlenstoff (61).

Dibromäther, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot O \cdot C_2H_5$, entsteht durch Addition von Brom zu Vinyläthyläther (65), ist aber seiner Leichtzersetzbarkeit wegen noch nicht völlig rein dargestellt.

Der Tetrabromäther, $C_4H_6Br_4O$, und der Octobromäther, $C_4H_2Br_8O$, bilden syrupartige, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten (66).

Ein gemischter Aether:

Aethylmethyläther entsteht bei Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumäthylat (67) und durch ähnliche Reactionen (68). Siedep. 11°.

Zusammengesetzte Aether (Ester)*) des Aethylalkohols mit Mineralsäuren.

Ueberchlorsaures Aethyl, $ClO_4 \cdot C_2H_5$, wird durch Destillation eines Gemenges von überchlorsaurem Baryt mit äthylschwefelsaurem Baryt dargestellt.

*) 1) Clark Hare u. Boyle, Gmelin IV, pag. 759. 2) Roscoe, Ann. 124, pag. 124. 3) Lossen, Ann., Suppl. 6, pag. 220. 4) Kopp, Ann. 98, pag. 367. 5) Lossen, Ann., Suppl. 6, pag. 239. 6) E. Kopp, Ann. 64, pag. 321. 7) Liebig, Ann. 30, pag. 143. 8) V. Meyer, Ber. 7, pag. 1745. 9) Wetherill, Ann. 66, pag. 117. 10) Claesson, Ber. 12, pag. 1205. 11) Baumstark, Ann. 140, pag. 79. 12) Hennel, Gmelin IV., pag. 722, 526. 13) Heusser, Ann. 151, pag. 249. 14) v. Purgold, Ann. 149, pag. 124. 15) Ders., Ber. 6, pag. 502. 16) Warlitz, Ann. 143, pag. 72. 17) Carius, Ann. 106, pag. 334. 18) Carius, Journ. f. pr. Ch. [2] 2, pag. 283. 19) Ebelmen u. Bouquet, Gmelin IV., pag. 715. 20) Wischin, Ann. 139, pag. 364. 21) Bunte, Ber. 7, pag. 646. 22) Spring, Ber. 7, pag. 1162. 23) Fabian, Ann., Suppl. I., pag. 244. 24) Rathke, Ann. 152, pag. 216. 25) Limpricht, Ann, 134, pag. 347. 26) Clermont, Compt. rend. 39, pag. 338. 27) Vögeli, Ann. 69, pag. 190. 28) Carius, Ann. 137, pag. 121. 29) Carius, Ann. 112, pag. 197; 119, pag. 289 u. dessen Schrift: Beitrag z. Theorie d. mehrbasischen Säuren (1861). 30) Michaelis, Ber. 5, pag. 4. 31) Carius, Ann. 124, pag. 57. 32) Pelouze, Gmelin IV., pag. 710. 33) Wichelhaus, Ann., Suppl. 6, pag. 265. 34) Chevrier, Compt. rend. 68, pag. 924. 35) Cloez, Jahresber. d. Ch. 1847/48, pag. 695. 36) Vögeli, Ann. 69, pag. 183. 37) Wichelhaus, Ann., Suppl. 6, pag. 264. 38) Wichelhaus, ibid., pag. 269. 39) Clermont, Ann. 91, pag. 375. 40) Michaelis, Ann. 164, pag. 32, 30, 33. 41) Carius, Ann. 119, pag. 301. 42) Railton u. Williamson, Ann. 92, pag. 348. 43) Zimmermann, Ber. 7, pag. 290. 44) Wurtz, Ann. 58, pag. 72. 45) Menschutkin, Ann. 139, pag. 343. 46) Michaelis, Ber. 5, pag. 7. 47) Crafts, Ann., Suppl. 5, pag. 218. 48) Crafts, Jahresb. d. Ch. 1870, pag. 505. 49) Ebelmen u. Bouquet, Gmelin IV., pag. 707. 50) Frankland u. Duppa, Ann. 124, pag. 129. 51) Schiff, Ann., Suppl. V., pag. 159. 170. 177. 52) Schiff, Ber. 10, pag. 891. 53) Ebelmen, Gmelin IV., pag. 767. 54) Klippert, Ber. 8, pag. 713. 57) Friedel u. Ladenburg, Compt. rend. 66, pag. 816. 58) Friedel u. Crafts, Ann. chim. phys. [4] 9, pag. 14. 59) Ebelmen, Gmelin IV., pag. 769. 60) Friedel u. Ladenburg, Ann. 147, pag. 362. 61) Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. [5] 7, pag. 474. 62) Friedel u. Ladenburg, Ann. 143, pag. 123. 63) Demarçay, Compt. rend. 80, pag. 51. 64) Friedel u. Crafts, Bull. d. l. soc. chim. 14, pag. 98. 65) Bedson, Ann. 180, pag. 239. 66) Maly, Ann. 139, pag. 240. 67) Basset, Ann. 132, pag. 54. 68) Hofmann, Ann. 139, pag. 114. 69) Ladenburg u. Wichelhaus, Ann. 152, pag. 166. 70) Ettling, Gmelin IV., pag. 705. 71) de Clermont, Ann. chim. phys. [3] pag. 336. 72) Chancel, Gmelin, Suppl. I., pag. 199. 73) Wurtz, Ann. 79, pag. 288. 74) Wyss, Ber 9, pag. 847. 75) H. Kopp, Ann. 95, pag. 325. 76) Geuther, Ztschr. d. Ch. 1868, pag. 658. 77) Natanson, Ann. 98, pag. 287. 78) Cahours, Gmelin IV., pag. 916. 79) Röse, Ann. 205, pag. 233, 244. 80) Dumas u. Peligot, Gmelin IV., pag. 706. 81) Elketoff, Ber. 6, pag. 1259. 82) Dumas, Gmelin V., pag. 23. 83) Cahours, ibid. 84) Liebig u. Wöhler, Ann. 54, pag. 370. u. 58, pag. 260. 85) Wurtz, Compt. rend. 22, pag. 503. 86) Bunte, Ann. 151, pag. 181.

Die Darstellung muss wegen der grossen Explosivität der Verbindung stets im Kleinen und mit äusserster Vorsicht vorgenommen werden (1).

Siedep. 74° bei 755 Millim., unlöslich in Wasser (2).

Salpetersaures Aethyl, Salpeteräther; Aethylnitrat, $NO_3 \cdot C_2H_5$.

Zur Darstellung wendet man 400 Grm. reine Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. an, in welchen man durch Aufkochen mit salpetersaurem Harnstoff (15 Grm. p. lit.) salpetrige Säure zerstört hat. Nach dem Abkühlen mischt man mit 300 Grm. abs. Alkohol und fügt weitere 100 Grm. salpetersauren Harnstoff hinzu; destillirt dann ½ bis ⅔ ab, und setzt hierauf die Destillation fort, indem man von einer Mischung von Salpetersäure und Alkohol, welche genau wie angegeben bereitet ist, durch den Tubus der Retorte in dem Maasse zutröpfeln lässt, als Salpeteräther überdestillirt. Das Produkt wird mit Wasser mehrmals gewaschen und durch Chlorcalcium gewaschen (3).

Der Salpeteräther bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Spec. Gew. 1·112 bei 15·5°, Siedep. 86·3 bei 728·4 Millim. (4). Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist; brennt mit weisser Flamme. Der in ein Gefäss eingeschlossene Dampf explodirt heftig beim Erhitzen. Weingeistiges Kali zerlegt die Verbindung unter Bildung von Salpeter. Alkoholisches Ammoniak giebt bei 100° salpetersaures Aethylamin (s. d.). Zinn und Salzsäure liefern salzsaures Hydroxylamin (s. d.). Zugleich entsteht eine Base $NC_4H_{11}O$, welche vielleicht Diäthylhydroxylamin oder ein Aethylderivat des Aethoxylamins (s. d.) ist (5). Schwefelwasserstoff zersetzt den Salpeteräther bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von Mercaptan (6) und Abscheidung von Schwefel.

Salpetrigsaures Aethyl, Aethylnitrit. $NO_2 \cdot C_2H_5 = NO \cdot O \cdot C_2H_5$, isomer mit Nitroäthan (s. d.).

Man leitet salpetrige Säure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 2 Th. Alkohol von 85 ℊ und 1 Th. Wasser, welches sich in einer Woulff'schen Flasche befindet. Durch den zweiten Tubus, der mit einer Eiskühlung verbunden ist, destillirt gleichzeitig das Aethylnitrit ab (7).

Blassgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Aepfeln. Sp. G. 0·947 bei 15°, Siedep. 16·4 (7). Etwas löslich in Wasser, mit welchem es sich in der Wärme bald zersetzt. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren erfolgt zuweilen Selbstzersetzung unter Explosion, namentlich beim Abbrechen der Spitze (8). Schwefelammonium zersetzt das Aethylnitrit in ähnlicher Weise wie den Salpeteräther (6).

87) Creath, Ber. 8, pag. 384. 88) Natanson, Ann. 98, pag. 287. 89) Würtz, Ann. 88, pag. 315. 90) Kretzschmar u. Salomon, J. f. pr. Ch. [2] 9, pag. 299. 91) Bischoff, Ber. 7, pag. 628, pag. 1078. 92) Debus, Ann. 75, pag. 136. 93) Salomon, J. f. pr. Ch. [2] 6, pag. 441, Nota 438. 94) Debus, Ann. 75, pag. 128, 130. 95) Debus, Ann. 72, pag. 1. 96) Salomon, J. f. pr. Ch. [2] 8, pag. 116. 97) Mylius, Ber. 6, pag. 313. 98) Welde, J. f. pr. Ch. [2] 15, pag. 52. 99) Bender, Ann. 148, pag. 137. 100) Chancel, Jahresb. d. Ch. (1851), pag. 513. 101) Salomon, J. f. pr. Ch. [2] 7, pag. 256. 102) Ant. Fleischer, Ber. 9, pag. 991. 103) Hofmann, Ber. 2, pag. 118. 104) Schmitt u. Glutz, Ber. 1, pag. 166. 105) Salomon, J. f. pr. Ch. [2] 7, pag. 255. 106) Zeise, Gmelin IV., pag. 747. 107) Hlasiwetz, Ann. 122, pag. 87. 108) Debus, Ann. 72, pag. 9. 109) Phipson, Compt. rend. 84, pag. 1459. 110) Sacc, Ann. 51, pag. 346. 111) Rathke, Ann. 152, pag. 199. 112) Vict. Meyer, Ber. 2, pag. 297, 113) Debus, Ann. 75, pag. 142. 114) Salomon, J. f. pr. Ch. [2] 6, pag. 445. 115) Salomon, J. f. pr. Ch. [2] 8, pag. 116. 116) Salomon u. Conrad, J. f. pr. Ch. [2] 10, pag. 29. 117) Welde, J. pr. Ch. [2] 15, pag. 44. 118) Desains, Ann. 64, pag. 325. 119) Behrend, Ann. 128, pag. 333. 120) Chancel, J. f. pr. Ch. 53, pag. 176. 121) Claesson, J. pr. Ch. [2] 15, pag. 212. 122) Michaelis u. Wagner, Ber. 7, pag. 1074. 123) Dumas, Gmelin IV, pag. 919. 124) Wilm u. Wischin, Ann. 147, pag. 150. 125) Geuther, Ann. 205, pag. 225. 126) Butlerow, Gmelin, Suppl. I., pag. 355. 127) Salomon, J. pr. Ch. [2] 7, pag. 253.

Schwefelsaures Aethyl, Aethylsulfat. $SO_4(C_2H_5)_2$.

Derselbe entsteht (9), wenn man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in stark abgekühlten Aether leitet, bis die Mischung syrupsdick geworden; dann mit 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Aether schüttelt, welch letzterer das Aethylsulfat aufnimmt. Die ätherische Lösung ist dann noch durch Schütteln mit Kalkmilch und Waschen mit Wasser zu reinigen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Aethylsulfat zurück.

Zur Reindarstellung empfiehlt sich auch Destillation im Vacuum (10).

Aethylsulfat bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure (11) oder deren Aethyläther, $SO_2 \cdot Cl \cdot OC_2H_5$ (10), auf Alkohol.

Das schwefelsaure Aethyl ist ein farbloses Oel von pfefferminzartigem Geruch. Spec. Gew. 1·120 (9). Es siedet bei 208° unter geringer Zersetzung (10). Durch Wasser wird es sehr langsam, durch wässrigen Weingeist rascher unter Bildung von Aethylschwefelsäure zersetzt.

Aethylschwefelsäure, $SO_4H \cdot C_2H_5$, einbasische Säure. Sie entsteht leicht beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure in der Wärme, nur langsam in der Kälte.

Zur Darstellung überschichtet man 1 Vol. conc. Schwefelsäure mit 1 Vol. starken Alkohols in einer grossen Schale. Wenn man nun rasch vermischt, so steigt die Temperatur auf 90°, bei welcher die Bildung der Verbindung sich leicht vollzieht. Man lässt an einem warmen Orte noch mehrere Stunden stehen, verdünnt dann vorsichtig unter Vermeidung starker Erhitzung, neutralisirt durch kohlensaures Baryum, und gewinnt das Baryumsalz durch Krystallisation, wobei die Mutterlauge durch etwas Barytwasser nur stets alkalisch zu halten ist. Aus dem Baryumsalz wird die Aethylschwefelsäure durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure frei gemacht, und durch Verdunsten im Vacuum gewonnen.

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Schütteln von Aethylen mit Schwefelsäure (12), bei der Einwirkung von Chlorschwefel (13) oder Chlorsulfonsäure (11) auf Alkohol.

Die Aethylschwefelsäure bildet eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·31, die beim Erhitzen in Aether, Schwefelsäure, Aethylen zerfällt und schliesslich verkohlt. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht, nicht in Aether löslich. Beim Erhitzen mit Alkohol liefert sie Aether (s. d.), mit Wasser Alkohol und Schwefelsäure.

Es sind eine grössere Zahl von Salzen der Aethylschwefelsäure bekannt. Die meisten derselben sind in Wasser und mehrere auch in Alkohol löslich.

$KSO_4 \cdot C_2H_5$, bildet hexagonale oder monokline Tafeln.

$NaSO_4C_2H_5 + 2H_2O$, krystallisirt schwierig in 6 seitigen Tafeln.

$NH_4SO_4C_2H_5$, durchsichtige Tafeln, in Aether löslich, schmilzt bei 62°.

$Ba(SO_4C_2H_5)_2 + 2H_2O$, durchsichtige, rhombische oder monokline Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen der Lösung.

$Ca(SO_4C_2H_5)_2 + 2H_2O$. Isomorph mit dem Baryumsalz.

$Cu(SO_4C_2H_5)_2 + 4H_2O$, blaue 8 seitige luftbeständige Tafeln.

$Pb(SO_4C_2H_5)_2 + 2H_2O$ Durchsichtige, leicht verwitternde Tafeln, die sich unter Bildung von Bleisulfat zersetzen.

$AgSO_4C_2H_5 + H_2O$; kleine glänzende Krystallschuppen.

Es existiren auch Doppelsalze, z. B. $NH_4 \cdot SO_4C_2H_5 + 2KSO_4C_2H_5$.

Aethylschwefelsäurechlorid; Aethyläther der Chlorsulfonsäure, $Cl \cdot SO_3C_2H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid bei 0° (14). Gleichzeitig entstehen bei dieser Reaction die isomeren Derivate der Isäthionsäure (15).

Farbloses, stark lichtbrechendes, die Augen heftig reizendes Oel. Spec. Gew. 1·3556 bei 27° (14). Zersetzt sich beim Erhitzen über 100°, lässt sich im

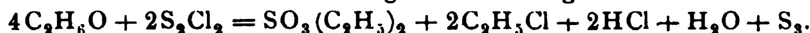
Vacuum destilliren. Wenig löslich in kaltem, zersetzbar durch heisses Wasser. Leitet man in die ätherische Lösung unter Abkühlung Ammoniak, so entsteht das

Amid der Aethylschwefelsäure, $NH_2 \cdot SO_3C_2H_5$, eine weisse, kryst. Masse, welche noch nicht völlig rein erhalten wurde (15).

Schwefligsaures Aethyl, Aethylsulfit, $SO_3(C_2H_5)_2$ isomer mit dem Aethyläther der Aethylsulfonsäure (s. d.)

wird erhalten beim allmählichen Eintröpfeln von 180 Grm. absol. Alkohol in 500 Grm. sogen. rohen Halbchlorschwefel, S_2Cl_2, welcher sich in einer Retorte am aufwärtsgerichteten Kühler befindet. Man erwärmt von Anfang an auf 60° und erhält nach der Reaction noch eine Stunde bei dieser Temperatur. Beim Fractioniren entweicht zuerst Chloräthyl, dann von 150° an der Aether (16). Derselbe wird durch Zusatz von etwas absol. Alkohol und Fractioniren gereinigt.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$4C_2H_6O + 2S_2Cl_2 = SO_3(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5Cl + 2HCl + H_2O + S_3.$$

Derselbe Aether bildet sich auch bei der Einwirkung von Schwefeloxychlorid, $SOCl_2$ auf Alkohol (17).

Farblose Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Spec. Gew. 1·1063 bei 0°. Siedep. 161·3° (cor.), brennt mit bläulicher Flamme (18); wird durch Wasser langsam, durch Kali rasch zersetzt; löst sich in Weingeist und Aether (19).

Aethylschweflige Säure, $HSO_3C_2H_5$, isomer mit der Aethylsulfonsäure (s. d.). Diese einbasische Säure entsteht bei der Einwirkung des schwefligsauren Aethyl auf Kalilauge (1:5), wenn man anfangs mit Eiswasser kühlt (16). Man lässt unter Schütteln stehen bis die oben schwimmende Schicht des Aethers verschwunden ist, sättigt mit Kohlensäure, verdunstet im Vacuum und extrahirt aus dem Rückstand das Kaliumsalz der äthylschwefligen Säure, $KSO_3C_2H_5$, mit absol. Alkohol.

Dieses krystallisirt hierbei in atlasglänzenden Schuppen, welche in Wasser löslich sind.

Das Zinksalz der äthylschwefligen Säure wurde bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Schwefelsäureanhydrid erhalten (20).

Das Chlorid der äthylschwefligen Säure, $Cl \cdot SO_2C_2H_5$, welches beim Vermischen von schwefligsaurem Aethyl und Phosphorchlorid entsteht (122), siedet bei 122° und wird durch Wasser zersetzt.

Aethylunterschweflige Säure, $S_2O_3H \cdot C_2H_5$ resp. $SO_2 \cdot SC_2H_5 \cdot OH$.

Das Natriumsalz bildet sich beim Erwärmen von 1 Mol. unterschwefligsaurem Natrium in wässriger Lösung mit 1 Mol. Bromäthyl am Rückflusskühler. Aus der bei gelinder Wärme verdunsteten Lösung extrahirt siedender Alkohol das Natriumsalz, $S_2O_3NaC_2H_5$, welches in seideglänzenden 6seitigen Blättchen krystallisirt.

Die neutrale Lösung des Salzes ist beständig, zersetzt sich aber rasch bei Gegenwart von wenig Salzsäure unter Bildung von Mercaptan und Natriumsulfat (21).

Dieselbe Verbindung, resp. das Natriumsalz entsteht auch bei der Behandlung eines Gemenges von Mercaptan und schwefligsaurem Natrium mit Jod (22). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam lässt sich das Salz wieder in Mercaptan und Natriumsulfit spalten:

Aethylselensäure, $C_2H_5 \cdot SeO_4H$, bildet sich der Aethylschwefelsäure entsprechend aus Selensäure und Alkohol (23). Das Kaliumsalz, $C_2H_5 \cdot SeO_4K$, bildet kleine, fettig anzufühlende Schuppen, das Strontiumsalz, welches sich durch Beständigkeit auszeichnet, Tafeln.

Aethylseleninsäure. Eine Verbindung derselben mit Salzsäure, $C_2H_5 \cdot SeO \cdot OH \cdot HCl$, entsteht durch Behandlung von Selenäthyl mit Salpetersäure und Salzsäure. Monokline Krystalle (24).

Phosphorsaures Aethyl, $PO(OC_2H_5)_3$.

Dieser Aether wird dargestellt, indem man Phosphoroxychlorid auf Alkohol oder besser auf Natriumäthylat unter Abkühlung tropfenweise einwirken lässt. Zweckmässig ist der Zusatz von Aether zum Natriumäthylat (25). Nach beendigter Reaction wird vom Chlornatrium filtrirt, und

die Flüssigkeit destillirt. Nachdem der Aethyläther verjagt, destillirt der Phosphorsäureäther ohne Zersetzung bei 215° über.

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Jodäthyl mit Silberphosphat bei 100° (26), bei trockener Destillation von diäthylphosphorsaurem Blei (27), und bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf absol. Alkohol (28).

Das phosphorsaure Aethyl siedet bei 218°, spec. Gew. 1·072 bei 12° (25). Durch Wasser wird es unter Bildung von Diäthylphosphorsäure zersetzt.

Vom phosphorsauren Aethyl leiten sich mehrere Thioverbindungen dadurch ab, dass 1 oder mehrere Atome Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden:

Thiophosphorsaures Aethyl, $PO_3S(C_2H_5)_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$ (29) (34) oder -bromid (30) auf Alkohol. Farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Ferner sind bekannt:

Dithiophosphorsaures Aethyl, $PO_2S_2(C_2H_5)_3$ (29).

Perthiophosphorsaures Aethyl, $PS_4(C_2H_5)_3$ (29).

Diselenphosphorsaures Aethyl, $PO_2Se_2(C_2H_5)_3$ (31).

Aethylphosphorsäure, $C_2H_5PO_4H_2$.

Zur Darstellung (32) vermischt man 1 Th. syrupartige Phosphorsäure mit 1 Th. Weingeist von 95 %, erhitzt einige Minuten auf 60—80°, verdünnt nach 24 Stunden mit der 8 fachen Menge Wasser, neutralisirt mit Baryumcarbonat, und lässt aus dem gekochten heissen Filtrat das Baryumsalz krystallisiren. Die Aethylphosphorsäure wird daraus durch Zusatz von Schwefelsäure frei gemacht, und durch Verdunsten in der Wärme, zuletzt im Vacuum, gewonnen.

Farbloses, dickes Oel, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Aethylphosphorsäure ist zweibasisch und bildet Salze: (32)

$C_2H_5\cdot PO_4Ba + 6H_2O$, kurze rhombische Säulen oder 6 seitige Tafeln, löslich in Wasser.

$C_2H_5\cdot PO_4Ca + 2H_2O$, glänzende glimmerartige Blättchen, löslich in Wasser.

$C_2H_5\cdot PO_4Pb$, am wenigsten löslich.

Das Chlorid der Aethylphosphorsäure, $C_2H_5\cdot PO_2Cl_2$, welches durch Einwirkung von Phosphoroxychlorür, $POCl_3$, (1 Mol.) auf 1 Mol. Alkohol entsteht (33), siedet bei 167° unter Zersetzung, und wird durch Wasser leicht zerlegt.

Von der Aethylphosphorsäure leitet sich auch ein Thioderivat:

Thioäthylphosphorsäure, $C_2H_5PO_3SH_2$, ab (34), von welcher auch das Bariumsalz, $C_2H_5\cdot PO_3SBa + \frac{1}{2}H_2O$, bekannt ist (35).

Diäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)_2PO_4H$. Dieselbe wird dargestellt, indem man Phosphorsäureanhydrid unter einer Glocke den Dämpfen von Aether oder absolutem Alkohol aussetzt. Nach dem Zerfliessen der Masse verwandelt man die gebildete Aethersäure in das Bleisalz, welches durch Krystallisation von dem sich zuerst ausscheidenden Salz der Aethylphosphorsäure zu befreien ist. Das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung im Vacuum verdunstet (36).

Die Säure bildet einen unkrystallisirbaren Syrup, der sich schon beim Verdunsten im Vacuum etwas zersetzt. Als einbasische Säure bildet sie Salze:

$Ca[(C_2H_5)_2PO_4]_2$, in Wasser lösliche Nadeln.

$Pb[(C_2H_5)_2PO_4]_2$, seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Es schmilzt bei 180° und zerfällt beim stärkeren Erhitzen unter Bildung von phosphorsaurem Aethyl (s. d.).

Das Chlorid der Diäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)_2PO_3Cl$ (37), und das Bromid, $(C_2H_5)_2PO_3Br$ (38), lassen sich nicht ohne Zersetzung destilliren, wodurch ihre Reindarstellung erschwert ist.

Von der Diäthylphosphorsäure leiten sich folgende Thioderivate ab:

Thiodiäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)_2PO_3SH$ (29).

Dithiodiäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)_2PO_2S_2H$ (29).

Perthiodiäthylphosphorsäure, $(C_2H_5)_2PS_4H$ (29).

Pyrophosphorsaures Aethyl, $P_2O_7(C_2H_5)_4$, bildet sich beim Erhitzen von Silberpyrophosphat mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° (39) (26). Zähe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·172 bei 17°. Löslich in Wasser, Weingeist, Aether; wird durch Wasser zersetzt.

Auch von diesem Aether leiten sich mehrere Thioderivate ab:

Dithiopyrophosphorsaures Aethyl, $P_2O_5S_2(C_2H_5)_4$ (29).

Trithiopyrophosphorsaures Aethyl, $P_2O_4S_3(C_2H_5)_4$ (40),

und das Bromid derselben, $P_2O_2S_3(C_2H_5)_3Br$ (40).

Pentathiopyrophosphorsaures Aethyl, $P_2O_2S_5(C_2H_5)_4$ (40) (29).

Metaphosphorsäureäthyläther, $PO_3 \cdot C_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Bleimetaphosphat (41); die Verbindung siedet unter 100° und liefert mit Wasser Aethylphosphorsäure.

Auch von dieser ist ein Thioderivat, $PO_2S \cdot C_2H_5$, bekannt.

Phosphorigsaures Aethyl, $PO_3(C_2H_5)_3$, entsteht, wenn man Phosphorchlorür in abgekühlten abs. Alkohol oder Natriumäthylat, welches man mit Aether überschichtet, langsam eintröpfelt. Man gewinnt das Produkt durch Destillation (42).

Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Spec. Gew. 1·075, Siedep. in einer Wasserstoffatmosphäre 188°; brennt bläulich weiss, und absorbirt Sauerstoff (43) unter Bildung von phosphorsaurem Aethyl. Kochen mit Barytwasser zerlegt sie in Alkohol und phosphorigsaures Baryum. Beim Behandeln von phosphorigs. Aethyl mit 1 Mol. Bariumhydrat entsteht das Baryumsalz der

Aethylphosphorigen Säure, $C_2H_5 \cdot PO_3H_2$.

Dieselbe bildet sich auch beim Eintröpfeln von Phosphorchlorür in wasserhaltigen Alkohol (90 $\frac{0}{0}$) (44). Die freie Säure ist syrupartig und zerfällt leicht in Alkohol und phosphorige Säure. Das Baryumsalz, $(C_2H_5PO_3H)_2Ba$, ist in Alkohol löslich.

Ein Chlorid der äthylphosphorigen Säure, $PO \cdot C_2H_5 \cdot Cl_2$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf 1 Mol. Alkohol. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1·316 spec. Gew. und dem Siedep. 117° (45). Es wird durch Wasser zerlegt. Bei Einwirkung von Brom tritt an Stelle von C_2H_5 ein At. Brom, es entsteht also $POBrCl_2$ und C_2H_5Br.

Von dem phosphorigsauren Aethyl leitet sich ein Thioderivat:

Perthiophosphorigsaures Aethyl, $PS_3(C_2H_5)_3$, ab, welches, sich bildet bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Mercaptan (46); ferner das Chlorid $PS \cdot C_2H_5 \cdot Cl_2$ (46).

Arsensaures Aethyl, $AsO_4(C_2H_5)_3$, wird dargestellt durch 20stündiges Erhitzen von arsensaurem Silber mit Jodäthyl auf 110° (47). Man extrahirt das Produkt durch Aether, verjagt diesen im Kohlensäurestrom bei 100°, und destillirt den Rückstand bei vermindertem Druck (60 Millim.), wo er bei 148—153° unzersetzt übergeht.

Das arsensaure Aethyl siedet bei 235—238°, spec. Gew. 1·3161 bei 8·8°, löslich in Wasser, wahrscheinlich unter Zersetzung.

Arsenigsaures Aethyl, $AsO_3(C_2H_5)_3$, bildet sich bei Einwirkung von arseniger Säure auf Kieselsäureäther bei 220° unter Abscheidung von Kieselsäure. Die Ausbeute ist fast die theoretische (47).

Ferner entsteht es auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf arsenigsaures Silber (47), oder von Arsenchlorür, $AsCl_3$, auf Natriumäthylat (48).

Die Verbindung siedet bei 165—166° (48) und hat ein spec. Gew. von 1·224 bei 0°. Bromwasserstoff zerlegt sie in Alkohol und Arsenbromür.

Borsaures Aethyl, Triäthylborat, $BO_3(C_2H_5)_3$, entsteht (49) durch Einwirkung von Borchlorid auf kalt gehaltenen absoluten Alkohol.

Zur Darstellung benutzt man die trockene Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium (3 Th.) mit wasserfreiem Borax (2 Th.) (50), oder Erhitzen von Borsäureanhydrid mit überschüssigem Alkohol auf 120° (51).

Das Triäthylborat ist eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 0·8849 hat nnd bei 119° siedet (49). Es riecht stechend gewürzhaft, zersetzt sich mit Wasser, brennt mit schön grüner Flamme unter Bildung weisser Borsäure-Nebel. Es verwandelt sich beim Stehen durch allmähliches Anziehen von Wasser in eine harte, glasige Masse (52).

Orthokieselsaures Aethyl, $SiO_4(C_2H_5)_4$, wird dargestellt, indem man zu Siliciumchlorid tropfenweise absoluten Alkohol hinzufügt. Die Reaction vollzieht sich unter Temperaturerniedrigung (53). Beim Destilliren fängt man die bei 160—180° übergehende Portion auf, welche beim weiteren Fractioniren den reinen Ester liefert.

Dieser bildet sich auch bei der Einwirkung von Siliciumfluorid auf Natriumäthylat (54). Derselbe stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche bei 165° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0·933 hat (53). Er brennt mit leuchtender Flamme und wird durch Wasser unter Abscheidung gallertiger Kieselsäure zersetzt. Er löst sich in Alkohol und Aether.

Von dem orthokieselsauren Aethyl leiten sich folgende Chloride ab, auf die wir hier nur kurz hinweisen:

$SiO_3(C_2H_5)_3Cl$, Siedep. ca. 156° (57). $SiO_2(C_2H_5)_2Cl_2$, Siedep. 136—138° (58).
$SiO(C_2H_5)Cl_3$, Siedep. 104° (58).

Dikieselsaures Hexaäthyl, $Si_2O \cdot O_6(C_2H_5)_6$, entsteht neben dem Orthoester bei der Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol, besonders bei Gegenwart von etwas Wasser (58); ferner beim Eintröpfeln von Siliciumoxychlorür, Si_2OCl_6, in absoluten Alkohol (60).

Farblose Flüssigkeit, welche bei 235—237° siedet und bei 19·2° das spec. Gew. 1·0019 hat. Beim Behandeln des Esters mit trockenem Ammoniakgas bilden sich die Amidoderivate, $Si_2O \cdot O_5(C_2H_5)_5NH_2$ und $Si_2O \cdot O_4(C_2H_5)_4(NH_2)_2$, und noch einige andere Amide (61).

Ein Polymeres des kieselsauren Aethyls von der Zusammensetzung $Si_4O_4 \cdot O_8(C_2H_5)_8$ entsteht, wenn man das Siliciumoxychlorid, $Si_4O_4Cl_8$, auf Alkohol einwirken lässt. Spec. Gew. bei 14°, 7 = 1·054; Siedep. 270—290° (61).

Siliciumameisensaures Aethyl, $HSiO_3(C_2H_5)_3$, wurde durch Behandlung von Siliciumchloroform, $SiHCl_3$, mit abs. Alkohol dargestellt (62).

Farblose, sehr hygroscopische Flüssigkeit, welche bei 134° siedet. Sie wird durch Wasser langsam, durch Kali rasch unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. Mit einem Stückchen Natrium erwärmt, entwickelt sie leicht entzündliches Siliciumwasserstoffgas.

Titansaures Aethyl, $TiO_4(C_2H_5)_4$. Wenn man Titanchlorid, $TiCl_4$, auf absoluten Alkohol wirken lässt, so entsteht zuerst die Salzsäureverbindung des Chlorids: $TiO_3(C_2H_5)_3Cl \cdot HCl$; eine weisse krystallinische Masse, welche bei 105—110° schmilzt. Wird eine alkoholische Lösung desselben in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat getröpfelt, so entsteht der Titansäureäther, $Ti(OC_2H_5)_4$.

Derselbe bildet zerfliessliche, durch Wasser zersetzbare Nadeln (63).

Ein Chlorid, $TiO(C_2H_5)Cl_3$, wurde bei Destillation von Titanchlorid mit Aethyläther erhalten (64). Es bildet eine krystallinische, warzige Masse, welche bei 76—78° schmilzt und 186—188° siedet (65).

Wolframsaures Aethyl, $Wo_2O_6H \cdot C_2H_5 + H_2O$, wurde erhalten durch Einwirkung des Oxychlorids, $WOCl_2$, auf Alkohol. Weisser, flockiger Niederschlag, der zu einer harten, spröden, glasglänzenden Masse eintrocknet. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether (66).

Orthokohlensaures Aethyl, $CO_4(C_2H_5)_4$, wird dargestellt, indem man in eine kochende Lösung von Chlorpikrin (40 Th.) in abs. Alkohol (30 Th.) allmählich Natrium (24 Th.)

in kleinen Stückchen einträgt (67). Der überschüssige Alkohol wird abdestillirt, der Ester aus dem Rückstand mit Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Farbloses Oel vom Siedep. 158—159°; spec. Gew. = 0·925. Beim 6stündigen Erhitzen mit wasserfreier Borsäure auf 100° entsteht kohlensaures Aethyl und Monoäthylborat. Mit wässrigem Ammoniak erhitzt, entsteht Guanidin (68). Bei Einwirkung des Broms bilden sich kohlensaures Aethyl, Bromäthyl, Bromal (69).

Kohlensaures Aethyl, $CO \cdot O_2(C_2H_5)_2$. Zur Darstellung (70) erhitzt man oxalsaures Aethyl in einer Retorte auf 130° und trägt so lange Natrium ein, als noch eine Entwicklung von Gas (Kohlenoxyd) stattfindet. Der gebildete Ester wird durch Wasser abgeschieden, mit Wasserdämpfen destillirt, durch Chlorcalcium getrocknet und über etwas Natrium rectificirt.

Kohlensaures Aethyl entsteht auch beim Erhitzen von kohlensaurem Silber mit Jodäthyl (71), Destillation gleicher Mol. äthylkohlensauren und äthylschwefelsauren Kaliums (72); bei Einwirkung von Chlorcyan auf Weingeist (73), und beim Vermischen von chlorkohlensaurem Aethyl mit äthylkohlensaurem Kalium (74).

Das kohlensaure Aethyl bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von ätherischem Geruch, welche bei 20° das spec. Gew. 0·978 hat und bei 125·8° (cor.) siedet (75). Dasselbe entzündet sich schwierig, brennt am Glasstab mit blauer Flamme. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat liefert es Aether und äthylkohlensaures Natrium (76). Wässriges Ammoniak liefert bei 100° carbaminsaures Aethyl (s. d.) und bei 180° Harnstoff (77). Beim Einleiten von Chlor im Licht, zuletzt bei 70—80°, entsteht

kohlensaures Dichloräthyl, $CO \cdot O_2(C_2H_3Cl_2)_2$, eine in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit (78). Bei längerem Einleiten von Chlor in der Sonne bildet sich

Kohlensaures Perchloräthyl, $CO \cdot O_2(C_2Cl_5)_2$, bei 85—86° schmelzende Nadeln (78), welche beim Destilliren in Chlorkohlenstoff, Kohlensäure, Trichloracetylchlorid zerfallen.

Gemischte Aether der Kohlensäure entstehen, wenn man chlorkohlensaures Aethyl (s. d.) auf Methyl- oder andere Alkohole einwirken lässt. So wurde z. B. der kohlensaure Methyl-Aethyläther, $CO \cdot O_2CH_3 \cdot C_2H_5$, Siedep. 109·2, erhalten (79).

Aethylkohlensäure, $CO \cdot OC_2H_5 \cdot OH$, ist nur in Verbindung mit Basen bekannt. Das Kaliumsalz, $CO \cdot O_2C_2H_5K$, wird dargestellt (80) durch Einleiten trockener Kohlensäure in eine Lösung von Kaliumhydrat in absolutem Alkohol. Durch Zusatz von Aether scheidet sich das Salz ab, welches filtrirt und hierauf von kohlensaurem Kalium durch Schütteln mit Alkohol, in welchem es sich löst, getrennt wird.

Dasselbe Salz entsteht auch beim Erhitzen von äthyloxalsaurem Kalium auf 210—215° (81).

Das Kaliumsalz ist perlglänzend, krystallinisch; es zersetzt sich mit Wasser in doppeltkohlensaures Kalium und Weingeist. In ganz entsprechender Weise wurde das Natriumsalz als ein weisser Niederschlag erhalten.

Das Chlorid dieser Verbindung ist das chlorkohlensaure Aethyl, $Cl \cdot CO \cdot OC_2H_5$, welches bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Alkohol entsteht (123) (124).

Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Dämpfe im concentrirten Zustande erstickend riechen und die Augen reizen. Spec. Gew. 1·133 bei 15°; Siedep. 94° bei 773 Millim. (123). Bei Einwirkung von Ammoniak entsteht Urethan (s. d.); Natriumamalgam, bei Gegenwart von Wasser, verwandelt es theilweise in ameisensaures Aethyl (125). Reines Natrium führt es unter Entwicklung von Kohlenoxyd in kohlensaures Aethyl über (124); Alkohol verwandelt es schon bei gewöhnlicher Temperatur in kohlensaures Aethyl und Chlorwasserstoff (126). Beim Erhitzen mit vielen Körpern zerfällt es, ohne auf diese zu wirken, bei 150° in Kohlensäure und Chloräthyl (124).

Ein Amidoderivat der Aethylkohlensäure bildet das

Carbaminsaure Aethyl, Urethan $NH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$; wird dargestellt durch Behandlung von chlorkohlensaurem Aethyl mit weingeistigem (82), oder von kohlensaurem Aethyl mit wässrigem Ammoniak (83). Man lässt die eine oder andere Flüssigkeit im Vacuum verdunsten und destillirt den gebildeten Aether im Oelbad ab.

Das Urethan entsteht auch bei der Einwirkung von Cyansäure (84), oder von Chlorcyan (85) auf Weingeist; ferner beim Erhitzen von abs. Alkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 120—130° (86).

Das Urethan bildet weisse, blättrige, perlglänzende Massen; es sublimirt in Blättchen, schmilzt bei 47—50° (87) und siedet bei 180° ohne Zersetzung (85). Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. In feuchtem Zustand zersetzt es sich unter Bildung von Ammoniak. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° liefert es Harnstoff (88).

Ein Aethylurethan, $NHC_2H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$, wurde erhalten bei der Einwirkung von cyansaurem Aethyl auf Alkohol (89). Farblose Flüssigkeit von spec. Gew. 0·9862 bei 21°, Siedep. 174°. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit Alkalien zerfällt es in Aethylamin, Alkohol, Kohlensäure.

Ein Acetylurethan, $NH(CH_3CO)COOC_2H_5$, wurde erhalten bei Behandlung von Urethan mit Acetylchlorid (90). Ferner sind eine Anzahl Derivate des Urethans bekannt, welche sich von 2 Mol. desselben ableiten, indem für H_2 die zweiwerthigen Reste verschiedener Aldehyde (Aethyliden, Amyliden), des Chlorals, Acetals, eintreten (91).

Aethylester der Sulfokohlensäuren. Von der Kohlensäure CO_3H_2 leiten sich durch Substitution von O durch S die Sulfokohlensäuren (Thiokohlensäuren) ab, CO_2SH_2, Monothiokohlensäure, resp. die beiden Isomeren: $CO \cdot SH \cdot OH$ und $CS \cdot (OH)_2$, dann COS_2H_2, Dithiokohlensäure, endlich CS_3H_2, Perthiokohlensäure; von der Orthokohlensäure, $C(OH)_4$, das Derivat $C(SH)_4$, Orthothiokohlensäure.

Alle diese Verbindungen existiren nicht als freie Säuren, wohl aber sind viele ihrer Aethylester und Aethyläthersäuren bekannt, welche im Folgenden beschrieben werden sollen:

1. Aethylderivate der Monothiokohlensäure.

a) Symmetrische Monothiokohlensäure $CS{OH \atop OH}$.

Aethylester, $CS(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat, $S_2(CSOC_2H_5)_2$ (s. unten bei Dithiokohlensäure), gleichzeitig entsteht xantogensaures Aethyl (s. unten) (92). Er bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorschwefelkohlenstoff auf Kaliumäthylat (93). Angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 161—162° siedet, spec. Gew. 1·032 (92). Mit weingeistigem Kali wird sie zerlegt in Alkohol und äthylthio kohlensaures Kalium, $CO \cdot OC_2H_5 \cdot SK$, welches sich von der unsymmetrischen Säure b) ableitet (92). Alkoholisches Ammoniak liefert Schwefelcyanammonium und Alkohol (93).

Ein Amidoderivat bildet das monothiocarbaminsaure Aethyl oder Xanthogenamid, $CS \cdot NH_2 \cdot OC_2H_5$. Es entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf xanthogensaures Aethyl (s. d.) (94), oder auf Aethyldioxysulfocarbonat (95). Monokline, bei 38° schmelzende (96) Prismen, welche sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether lösen. Unter Verlust von Wasser liefert der Ester Schwefelcyanverbindungen, so entstehen mit Barythydrat Schwefelcyanbaryum und Alkohol (95), mit Phosphorsäure: Schwefelcyanäthyl.

b) Unsymmetrische Monothiokohlensäure, $CO{SH \atop OH}$.

Aethylester, $CO \cdot SC_2H_5 \cdot OC_2H_5$, bildet sich bei Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Natriummercaptid (93).

Bei 156° siedende Flüssigkeit, deren Geruch an faules Obst erinnert. Spec. Gew. 1·0285 bei 18°. Alkoholisches Kali zerlegt sie in Alkohol, Mercaptan und Kohlensäure; alkoholisches Ammoniak in Mercaptan und Urethan.

Der Aethylbutylester, $CO\cdot SC_4H_9\cdot OC_2H_5$, siedet bei 190—193°, der isomere Ester, $CO\cdot OC_4H_9\cdot SC_2H_5$, stimmt mit diesem in den physikalischen Eigenschaften überein (97). Bekannt ist ferner ein

Aethylenäthylester, $C_2H_4(S\cdot CO\cdot OC_2H_5)_2$ (98).

Als ein Chlorid des beschriebenen Aethylesters ist zu betrachten:

Thiochlorameisensaures Aethyl, Chlorcarbonylsulfäthyl, $Cl\cdot CO\cdot SC_2H_5$, welches bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Mercaptan entsteht (127). Spec. Gew. 1·184 bei 16°; Siedep. 136°. Beim Mischen mit alkoholischer Lösung von Kaliumäthylat verwandelt es sich unter Abscheidung von Chlorkalium in den Aethylester der unsymmetrischen Monothiokohlensäure, $CO\cdot OC_2H_5\cdot SC_2H_5$.

Aethylthiokohlensäure, $CO\cdot SH\cdot OC_2H_5$, welche nur durch ihre Salze bekannt ist, entsteht bei der Behandlung von xanthogensaurem Aethyl mit alkoholischem Kali (94). Ferner beim Einleiten von Kohlenoxysulfid, COS, in alkoholisches Kali (99), oder von Kohlensäure in alkoholische Lösung von Kaliummercaptid (100).

Das Kaliumsalz, $CO\cdot SK\cdot OC_2H_5$, bildet lange, dünne Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether sind. Beim Erhitzen auf 170° zerfällt es in Kohlensäure, Kohlenoxysulfid, Schwefeläthyl; mit Säuren in Kohlenoxysulfid und Alkohol. Die meisten Metallsalze geben schwer lösliche Niederschläge. Das Zinksalz ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

In naher Beziehung zu dieser Verbindung steht der

Dicarbothionsäureäthyläther, $S{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}$, welcher bei der Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Schwefelnatrium als farbloses Oel erhalten wurde (112).

Ferner die Verbindung $S_2{CO\cdot OC_2H_5 \atop CO\cdot OC_2H_5}$, welche beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von äthylthiokohlensaurem Kalium als farbloses, in Wasser unlösliches, nicht destillirbares Oel entsteht (113).

Ein Amidoderivat der unsymmetrischen Monothiokohlensäure ist der

Carbaminthionsäureäthyläther, $CO\cdot NH_2\cdot SC_2H_5$, welcher bei Einwirkung von Ammoniak auf Thiochlorameisenester (s. oben) entsteht (101), sowie von Bromäthyl auf oxysulfocarbaminsaures Ammonium, $CO\cdot NH_2\cdot SNH_4$ (102). Blättrige Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser. Schmp. 107—109°.

Ein Aethylderivat der letzteren Verbindung, Aethylcarbaminthionsäureäthyläther, $CO\cdot NHC_2H_5\cdot SC_2H_5$, entsteht (103) beim Erhitzen von Mercaptan mit isocyansaurem Aethyl auf 120°. Ein in Wasser untersinkendes Oel vom Siedep. 204—208°; zerfällt mit Alkalien oder Säuren in Mercaptan, Kohlensäure, Aethylamin.

2. Aethylderivate der Dithiokohlensäure.

a) Derivat von $CO(SH)_2$:

Dithiokohlensaures Aethyl, $CO(SC_2H_5)_2$.

Es entsteht bei der Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Schwefelcyanäthyl $2(C_2H_5\cdot SCN) + 3H_2O = (C_2H_5\cdot S)_2CO + CO_2 + 2NH_3$ (104), sowie bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Natriummercaptid (105).

Die physikalischen Eigenschaften stimmen fast ganz mit dem isomeren Xantogenäthylester. Spec. Gew. 1·084; Siedep. 196—197°. Die Flüssigkeit hat einen knoblauchartigen Geruch. Alkoholisches Ammoniak liefert Mercaptan und Harnstoff, Wasser bei 160° Mercaptan und Kohlensäure.

b) Derivate von $CS\cdot SH\cdot OH$.

Xanthogensäure, $CS\cdot SH\cdot OC_2H_5$.

Zur Darstellung (106) übergiesst man xanthogensaures Kalium (s. d.) in einem abgekühlten Glascylinder mit einem kalten Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 5 Th. ausgekochten Wassers. Man schüttelt, setzt noch ein gleiches Volumen Wasser zu, wäscht das Oel mehrmals mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium.

Farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, welches mit blauer Flamme brennt. Es ist eine Säure, zersetzt Carbonate; schon bei 24° verwandelt es sich langsam in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Es sind viele Salze der Xanthogensäure bekannt (107) (108) (109).

Xanthogensaures Kalium, $CS\cdot SK\cdot OC_2H_5$, bildet sich beim Vermischen einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff (110). Die Masse gesteht zu einem Krystallbrei, der an der Pumpe filtrirt und möglichst abgesaugt, mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Farblose, gelbliche, in Wasser leicht, in Alkohol, Aether schwer lösliche Nadeln. Die wässrige Lösung zersetzt sich langsam, bei 85° rasch in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Alkohol. Bei der trocknen Destillation zerfällt es in Kohlenoxysulfid, $(C_2H_5)_2S$, und $(C_2H_5)_2S_2$.

Das Natriumsalz, $CS\cdot SNa\cdot OC_2H_5$, krystallisirt im Vacuum in farblosen, bald gelb werdenden rhombischen Tafeln. Das Ammoniumsalz, $CS\cdot SNH_4\cdot OC_2H_5$, bildet leicht zersetzbare Prismen. Das Baryumsalz enthält zwei Krystallwasser und ist höchst unbeständig. Das Bleisalz bildet lange, dünne Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind. Das Kupfersalz, aus alkoholischer Lösung von xanthogens. Kalium mit alkoholischem Kupferchlorid gefällt, einen schwarzbraunen Niederschlag, der rasch in schön gelbe Flocken übergeht.

Eine dem Kaliumxanthogenat entsprechende Verbindung ist

das selenxanthogensaure Kalium, $CSe\cdot SeK\cdot OC_2H_5$, welches beim Vermischen von Selenkohlenstoff mit alkoholischem Kali in gelben, leicht zersetzlichen, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln erhalten wurde (111).

Xanthogensaures Aethyl, $CS\cdot SC_2H_5\cdot OC_2H_5$, bildet sich beim Schütteln von Kaliumxanthogenat mit einer alkoholischen Lösung von Bromäthyl (114).

Nach Knoblauch riechendes, farbloses Oel; spec. Gew. 1·085 bei 19°; Siedep. 200°. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak liefert es monothiocarbaminsaures Aethyl (s. d.), mit wässrigem Ammoniak bei 120—140° Rhodanammonium, Mercaptan, Alkohol.

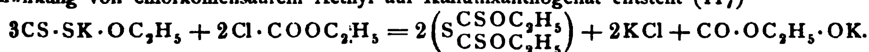
Xanthogensaures Methyl, $CS\cdot SCH_3\cdot OC_2H_5$, isomer mit methylxanthogensaurem Aethyl (s. d.) (115). Spec. Gew. 1·129 bei 18°, Siedep. 184°. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht monothiocarbaminsaures Aethyl und Methylsulfhydrat (methylxanthogensaures Aethyl giebt monothiocarbaminsaures Methyl und Mercaptan). Als ein Amidoderivat des xanthogensauren Aethyls lässt sich betrachten

Dithiocarbaminsaures Aethyl oder Sulfurethan, $CS\cdot SC_2H_5\cdot NH_2$. Dasselbe entsteht bei Einwirkuug von Schwefelwasserstoff auf Schwefelcyanätyl, das in einer Retorte auf 100° erhitzt wird, unter einem Druck von 2 M. Wasser (116).

Es krystallisirt in farblosen, rhombischen bei 41—42° schmelzenden Blättchen, die in Wasser nicht, leicht in Alkohol löslich sind. Mit alkoholischem Ammoniak zerfällt die Verbindung bei 100° in Schwefelcyanammonium und Mercaptan.

In naher Beziehung zur Xanthogensäure steht die Verbindung

$S\genfrac{}{}{0pt}{}{CS\cdot OC_2H_5}{CS\cdot OC_2H_5}$ Disulfodicarbothionsäureäthylester, welche wider Erwarten bei Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Kaliumxanthogenat entsteht (117)



$$3CS\cdot SK\cdot OC_2H_5 + 2Cl\cdot COOC_2H_5 = 2\left(S\genfrac{}{}{0pt}{}{CSOC_2H_5}{CSOC_2H_5}\right) + 2KCl + CO\cdot OC_2H_5\cdot OK.$$

Schön goldgelbe Nadeln (aus abs. Alkohol), welche bei 55° schmelzen, un-

löslich in Wasser, leicht in Aether löslich sind. Es zerfällt durch alkohol. Ammoniak in monothiocarbaminsaures Aethyl und Schwefelammonium.

Die Verbindung $S_2{CS \cdot OC_2H_5 \atop CS \cdot OC_2H_5}$, Aethyldioxysulfocarbonat, wurde bei Einwirkung von Jod auf Kaliumxanthogenat erhalten (118) (95). Farblose Prismen von kampherartigem Geruch. Schmp. 28° (95). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Mit alkohol. Ammoniak entsteht xanthogensaures Ammonium und monothiocarbaminsaures Aethyl.

Aethylderivate der Perthiokohlensäure, CS_3H_2.

Perthiokohlensaures Aethyl, $CS_3(C_2H_5)_2$, entsteht aus Aethylperthiokohlensaurem Kalium (s. u.) und Bromäthyl (114). In Wasser unlösliches Oel von knoblauchartigem Geruch, mit blauer Flamme brennbar. Siedep. 240°. Alkoholisches Kali zerlegt in äthylthiokohlensaures Kalium und Mercaptan; alkoholisches Ammoniak in Mercaptan und Rhodanammonium. Verbindet sich mit Brom: $CS_3(C_2H_5)_2 + Br_2$, rothe, sechsseitige Prismen (119).

Aethylperthiokohlensäure, $CS \cdot SC_2H_5SH$, nur in Salzform bekannt.

Das Kaliumsalz, $CS \cdot SC_2H_5SK$, entsteht unter Wärmeentwicklung beim Vermischen von Kaliummercaptid, C_2H_5SK, mit Schwefelkohlenstoff CS_2 (120).

Eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche Verbindung. Es wird durch verschiedene Metallsalze (Ag, Pb, Hg) gelb, durch Kupfersalz carmoisinroth gefällt.

Aethylderivat der Orthothiokohlensäure, $C(SH)_4$.

Orthothiokohlensaures Aethyl, $CS_4(C_2H_5)_4$.

Dasselbe entsteht, wenn man zu Alkohol zuerst eine bestimmte Menge Natrium setzt, und dann die berechneten Mengen von Mercaptan und Kohlenstofftetrachlorid hinzufügt (121).

Nach dem Verdunsten des Alkohols wird aus dem Rückstand die Verbindung als ein gelbliches Oel von üblem Geruche abgeschieden. Spec. Gew. 1·01; zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Aethyldisulfid. Salpetersäure giebt Aethylsulfonsäure.

Aethan und die Haloidderivate desselben.*)

Aethan, Aethylwasserstoff, Dimethyl, $CH_3 - CH_3 = C_2H_6$. Dieses Gas findet sich eingeschlossen in Steinkohlen neben Sumpfgas, Kohlensäure und

*) 1) Frankland, Ann. 71, pag. 213. 2) Schorlemmer, Ann. 132, pag. 234. 3) Kolbe, Ann. 69, pag. 279. 4) Darling, Ann. 150, pag. 220, 218. 5) Schützenberger, Ann. 137, pag. 38. 6) Frankland, Ann. 85, pag. 346, 354 7) Berthelot, Ann. 139, pag. 277. 8) v. Wilde, Ber. 7, pag. 353. 9) Cailletet, Jahresb. d. Ch. 1877, pag. 68. 10) Berthelot, Ann. 139, pag. 277. 11) Boullay, Gmelin IV., pag. 686. 12) Villiers. Ber. 13, pag. 1863. 13) Groves, Ann. 174, pag. 374, 376. 14) Schorlemmer, Ann. 131, pag. 76; 132, pag. 234. 15) Linnemann, Ann. 160, pag. 214. 16) Gmelin IV., pag. 691. 17) Thenard, Gmelin IV., pag. 688. 18) Regnault, Laurent, Gmelin IV., pag. 688. 19) Butlerow, Ann. 144, pag. 34. 20) Lieben, Ztschr. d. Ch. 1868, pag. 712. 21) Regnault, Ann. 28, pag. 84. 22) Regnault, Ann. 33, pag. 310, 34, pag. 25. 23) Städel, Ann. 195, pag. 184. 24) Pierre, Ann. 80, pag. 126. 25) Brunner u. Brandenburg, Ber. 10, pag. 1496, 11, pag. 61. 26) Berthelot u. Jungfleisch, Ann., Suppl. 7, pag. 254. 27) Paterno u. Pisati, Jahresb. d. Ch. 1871, pag 507. 28) Städel, Ann. 195, pag. 185, 188. 29) Pierre, Gmelin IV., pag. 905. 30) Paterno, Ann. 151, pag. 116. 31) Thorpe, Journ. chem. soc. 37, pag. 192. 32) Liebig, Ann. 1, pag. 219. 33) Faraday, Gmelin IV., pag. 911. 34) Kolbe, Ann. 45, pag. 41; 54, pag. 146. 35) Handwörterbuch d. Ch. II., pag. 618. 36) Krafft, Ber. 10, pag. 803. 37) Krafft u. Merz, Ber. 8, pag. 1296. 38) Friedel, Ber. 6, pag. 1315. 39) Hahn, Ber. 11, pag. 1737. 40) Schröder, Ber. 13, pag. 1071. 41) Geuther, Ann. 107, pag. 212. 42) Regnault, Hand-

kleinen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe, sowie gelöst im amerikanischen Steinöl. Zur Darstellung eignet sich die Zersetzung von Zinkäthyl mit Wasser (1), ebenso die Zersetzung von Quecksilberäthyl durch concentrirte Schwefelsäure (2). Reines Aethan erhält man auch, wenn man das bei der Electrolyse (3) einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat am positiven Pol sich entwickelnde Gas durch Kali und Schwefelsäureapparate leitet (4).

Das Gas, welches sich, zuweilen unter Explosion, aus Essigsäureanhydrid und Bariumsuperoxyd entwickelt (5), besteht vorwiegend aus Sumpfgas mit 15—18 § Aethan (4). Aethan entsteht ferner bei Einwirkung von Zink auf Jodmethyl (6). Aethylen und Wasserstoff vereinigen sich in der Hitze (7), bei Gegenwart von Platinschwarz auch in der Kälte (8) unter Bildung von Aethan.

Das Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gew. 1·037; es verflüssigt sich bei 4° unter 46 Atmosphären Druck (9). 100 Vol. Wasser lösen bei 0° ca. 9 Vol. Aethan. Dasselbe brennt mit blauer nicht leuchtender Flamme. Chlor liefert Substitutionsprodukte (s. d.). Durch Schwefelsäure wird das Gas nicht absorbirt (Unterschied von Aethylen). Beim Erhitzen in einer gekrümmten Glasglocke zerfällt das Aethan partiell in Wasserstoff und Aethylen (10).

Chlorderivate des Aethans.

Aethylchlorid, Chloräthyl, C_2H_5Cl. Beim Sättigen von Alkohol mit Salzsäure entwickelt sich Chloräthyl in Gasgestalt, da es sich erst unter 12° verdichtet (11).

Zweckmässig ist das Einleiten von Salzsäure in Alkohol am aufwärts gerichteten Kühler, so dass Dämpfe des letzteren nicht übergehen (12). Besonders wird die Bildung der Verbindung begünstigt, wenn man geschmolzenes Chlorzink mit 1½—2 Vol. Alkohol von 95 § übergiesst und in das am Rückflusskühler kochende Gemisch Salzsäuregas einleitet (13). Man kann das Gas von Weingeist absorbiren lassen, der etwa sein halbes Gewicht aufnimmt, und es beim Erwärmen

---

wörterb. d. Ch. II., pag. 619. 43) PRUDHOMME, Ann. 156, pag. 342. 44) ARMSTRONG, J. pr. Ch. [2] 1, pag. 244. 45) SERULLAS, GMELIN IV., pag. 684. 46) PERSONNE, Compt. rend. 52, pag. 468. 47) KOLBE, org. Chemie, II. Aufl., Bd. I., pag. 239. 48) HOFMANN, Ber. 2, pag. 441, Nota. 49) DE VRIJ, Ber. 11, pag. 1933. 50) REGNAULT, Jahresb. d. Ch. 1863, pag. 70. 51) LINNEMANN, Ann. 160, pag. 212. 52) ROBIN, GMELIN, Suppl. I., pag. 192. 53) LÖWIG, GMELIN IV., pag. 684. 54) NIEDERIST, Ann, 186, pag. 391. 55) REYNOSO, Ann. 101, pag, 103. 56) LÖSSNER, J. pr. Ch. [2] 13, pag. 421. 57) WURTZ, Ann. 104, pag. 243. 58) CAVENTOU, Ann. 120, pag. 322. 59) TAWILDAROW, Ann. 176, pag. 22. 60) DENZEL, Ann. 195, pag. 202. 61) SAWITSCH, GMELIN, Suppl. I., pag. 338. 62) REBOUL, Compt. rend. 54, pag. 1229. 63) SABANEJEFF, Ann. 178, pag. 113. 64) ANSCHÜTZ, Ber. 12, pag. 2073. 65) LENNOX, Ann. 122, pag. 124. 66) REBOUL, Ann. 124, pag. 267. 67) BOURGOIN, Ber. 7, pag. 654, 1644. 68) BOURGOIN, Ber. 8, pag. 184. 69) ORLOWSKY, BEILSTEIN, Org. Chemie, pag. 311. 70) DENZEL, Ber. 12, pag. 2208. 71) LIMPRICHT, Ann. 166, pag. 298. 72) RIETH u. BEILSTEIN, Ann. 126, pag. 250. 73) MICHAELIS, Ber. 5, pag. 6. Nota. 74) BERTHELOT, Ann. 115, pag. 114. 75) FRANKLAND, GMELIN, Suppl. I., pag. 190. 76) LIEBEN, Ztschr. d. Ch. 1868, pag. 712. 77) IUNCADELLA, Ann. 111, pag. 128. 78) LINNEMANN, Ann. 160, pag. 204. 79) FRANKLAND, Ann. 71, pag. 171. 80) E. KOPP, GMELIN IV., pag. 681, 682. 81) DUMAS u. STAS, GMELIN IV., pag. 681. 82) DE MONTGOLFIER u. GIRAUD, Compt. rend. 88, pag. 653. 83) NIEDERIST, Ann. 186, pag. 390. 84) GEUTHER, Ann. 123, pag. 123. 85) HENRY, Ann. 156, pag. 15. 86) LESCOEUR, Ber. 12, pag. 283. 87) DENZEL, Ber. 11, pag. 1739. 88) WALLACH, Ann. 203, pag. 89. 89) PATERNO, Ber. 5, pag. 288. 90) MALAGUTI, GMELIN IV., pag. 910. 91) BOURGOIN, Ber. 8, pag. 982. 92) DENZEL, Ber. 12, pag. 2207. 93) SIMPSON, Bull. soc. chim. 31, pag. 411. 94) SOROKIN, Ztschr. 5. Ch. 1870, pag. 518. 95) THORPE, J. chem. soc. 37, pag. 189. 96) REBOUL, Ann. 155, pag. 212. 97) SIMPSON, Jahresb. 1874, pag. 326. 98) FRIEDEL, Ber. 7, pag. 655. 99) LAGERMARCK, Ber. 7, pag. 907. 100) PFAUNDLER, Jahresb. d. Ch. 1865, pag. 483. 101) SIMPSON, Ann. 136, pag. 142. 102) FREMY, Compt. rend. 38, pag. 395. 103) GMELIN IV., pag. 699. 104) GLÖCKNER, Ann., Suppl. VII., pag. 109.

wieder entweichen lässt. Durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure, die nur wenig Chloräthyl absorbirt, erhält man das Gas rein (13).

Chloräthyl bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan (14), beim Behandeln von Alkohol und mancher Aethylester mit Chlor oder verschiedenen leicht zersetzbaren Chloriden, wie Phosphor-, Antimon-, Zinn-, Eisenchlorid u. s. w. Das Chloräthyl bildet eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 12·2° siedet (cor.); spec. Gew. 0·9176 bei 8° (15). Es erstarrt nicht bei — 29°; brennbar mit grüngesäumter Flamme. Wasser absorbirt etwa sein gleiches Vol. des Gases. Es löst Fette, Oele, manche Harze und Farbstoffe (16). Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt das Chloräthyl in Salzsäure und Aethylen (17). Chlor erzeugt höhere Substitutionsderivate. Bei rascher Einwirkung im direkten Sonnenlicht erfolgt Entflammung und Explosion (18). Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erfolgt bei 100° langsame Umwandlung in Alkohol (19), mit conc. Jodwasserstoffsäure Verwandlung in Jodäthyl (20); conc. Schwefelsäure nimmt bei 13° nur 1·3 % Chloräthyl auf (13), Schwefelsäureanhydrid dagegen absorbirt stark unter Bildung von Aethylschwefelsäurechlorid (s. d.), alkoholisches Ammoniak giebt beim Erhitzen Aethylaminbasen (s. d.).

Dichloride des Aethans.

Die beiden Isomeren, welche die Theorie vorhersehen lässt, sind bekannt.

a) Aethylenchlorid, $CH_2Cl — CH_2Cl$ s. bei Aethylen.

b) Aethylidenchlorid, $CH_3 — CHCl_2$ s. bei Aldehyd.

Trichloride des Aethans.

Die beiden theoretisch denkbaren Isomeren sind dargestellt:

a) Monochloräthylenchlorid, β-Trichloräthan, $CHCl_2 — CH_2Cl$.

Zur Darstellung leitet man Monochloräthylen $CH_2 — CHCl$ (Gas), welches sich beim Erwärmen von Aethylenchlorid mit alkoholischem Kali entwickelt, bis zur Sättigung in Antimonpentachlorid und unterwirft das Produkt der Destillation (21) oder man lässt auf Aethylenchlorid unter Wasser Chlor Anfangs im Dunkeln, später im Sonnenlicht wirken (22).

Neben der isomeren Verbindung b) entsteht das Derivat auch bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylidenchlorid (23). Das Monochloräthylenchlorid ist eine, dem Aethylenchlorid ähnlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·4223 bei 0°. Siedep. 114·2° bei 756 Millim. (24). Mit alkoholischem Kali verwandelt es sich in unsymmetrisches Dichloräthylen (s. d.), mit Natrium wird Aethylen, Acetylen, Acetylenchlorid, Wasserstoff erzeugt (25).

b) Monochloräthylidenchlorid, α-Trichloräthan, Dichloräthylchlorid, Methylchloroform, $CH_3 — CCl_3$, wird erhalten durch Behandlung von Aethylidenchlorid mit Chlor (22) (23). Es bildet eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·3465 bei 0°, Siedep. 74·9° bei 758·2 Millim. (24). Durch alkoholisches Kali wird es nur schwierig zerlegt unter Bildung von Essigsäure.

Tetrachloride des Aethans.

Die beiden Isomeren sind bekannt:

a) Dichloräthylenchlorid, symmetrisches Tetrachloräthan, Acetylentetrachlorid, $CHCl_2 \cdot CHCl_2$.

Wird dargestellt, indem man die Verbindung, welche sich beim Sättigen von Antimonchlorid mit Acetylen bildet, $C_2H_2SbCl_5$, mit einem Ueberschuss von Antimonchlorid destillirt (26). Vorsicht ist nöthig, da bei der Schlussreaction Explosionen eintreten können.

Dasselbe Derivat entsteht auch bei Behandlung von Dichloraldehyd mit Phosphorchlorid (27). Das symmetrische Tetrachloräthan bildet ein schweres, chloroformartig riechendes Oel vom spec. Gew. 1·614 bei 0°. Siedep. (cor.) = 147° bei 760 Millim. (27). In einer Atmosphäre von Chlor verwandelt es sich

in Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, mit alkoholischem Kali in Trichloräthylen; dieselbe Umwandlung erfährt es bei 15stündigem Erhitzen auf 300° im zugeschmolzenen Rohr (26).

b) Dichloräthylidenchlorid, unsymmetrisches Tetrachloräthan, Trichloräthylchlorid, $CH_2Cl \cdot CCl_3$, entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Monochloräthylidenchlorid, $CCl_2 \cdot CH_3$ (28). Dieselbe Verbindung entsteht, neben dem isomeren Dichloräthylenchlorid, wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Chlor auf Monochloräthylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CHCl_2$ (28). Siedep. 127·5° (28).

Pentachloräthan, $CHCl_2 \cdot CCl_3$, entsteht bei der Behandlung von Aethylenchlorid mit Chlor (29), reiner bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chloral (30). Farbloses Oel von chloroformartigem Geruch. Spec. Gew. 1·7089 bei 0°, Siedep. 159°1 (cor.) (31); erstarrt nicht bei — 18°, krystallisirt aber bei stärkerer Abkühlung (schweflige Säure) (30). Alkoholisches Kali erzeugt Tetrachloräthylen (29).

Perchloräthan, Hexachloräthan, Dreifach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, bildet das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid und dessen Chlorderivate. Pentachloräthan verwandelt sich beim Erhitzen mit Phosphorchlorid oder bei Einwirkung von Chlorgas in Perchloräthan (30).

Zur Darstellung leitet man Chlor durch siedendes Aethylenchlorid am Rückflusskühler bis keine Salzsäure mehr gebildet wird (32); die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Perchloräthan wird ferner gebildet beim Sättigen von Tetrachloräthylen, C_2Cl_4, mit Chlor (33), ferner aus vierfach Chlorkohlenstoff, wenn man den Dampf durch ein glühendes Rohr leitet (34), beim Erhitzen von Perchloräther (s. d.), bei Einwirkung von Chlor auf viele Aethylverbindungen und andere Fettkörper (35), von Chlorjod auf Hexyljodid (36), Propylchlorür, Isobutyljodür (37). Bromchlorkohlenstoff, CCl_3Br, verwandelt sich am Licht langsam, rascher bei Gegenwart von Zinkstaub in Perchloräthan (38). Farblose rhombische Tafeln von campherartigem Geruch, Schmp. 184° (uncor.). Siedep. 185·5° bei 776·7 Millim. (39). Spec. Gew. = 2·011 (40). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform. Das Perchloräthan verwandelt sich leicht unter Abgabe von Chlor in Tetrachloräthylen, so beim Erhitzen des Dampfes zum Glühen (33), mit nascirendem Wasserstoff (41), beim Erhitzen mit Jod (33). Metalle, in seinem Dampf geglüht, verwandeln sich in Chlormetalle (33). Durch längeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit Kalihydrat auf 220° verwandelt es sich unvollständig in Oxalsäure und Chlorkalium (42). Schwefelsäureanhydrid zerlegt beim Erwärmen auf 150° in Trichloracetylchlorid, C_2Cl_4O, und Pyroschwefelsäurechlorid, $S_2O_5Cl_2$ (43), ausserdem treten Chlorkohlenoxyd und schweflige Säure auf (44).

Bromderivate des Aethans.

Aethylbromid, Bromäthyl, $CH_3 \cdot CH_2Br$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom und Phosphor auf Alkohol (45).

Zur Darstellung setzt man zu 4 Th. Alkohol 1 Th. amorphen Phosphor in einer Retorte am Rückflusskühler, lässt langsam 2½ Th. Brom zufliessen. Zuletzt wird auf dem Wasserbad destillirt (46). Als zweckmässiger wird das Verhältniss 1 Th. amorpher Phosphor, 6 Th. Alkohol, 6 Th. Brom, empfohlen (47). Aus dem Destillat wird Bromäthyl durch Wasser gefällt, gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Bromäthyl entsteht ausserdem bei Einwirkung von Brom oder Bromwasserstoff auf Alkohol, Aether und ätherartige Verbindungen; von Bromwasserstoff auf Aethylen (s. d.), beim Erhitzen von Bromamyl mit Aethylalkohol (48), von Brom-

kalium mit Aethylschwefelsäure (49). Das Aethylbromid bildet eine ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 38·37 (50). Spec. Gew. 1·4685 bei 13·5° (51). Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether löslich. Die Dämpfe wirken anästhesirend (52). Das Bromäthyl brennt mit grüner Flamme. Es zerfällt in schwach glühender Röhre in Aethylen und Bromwasserstoff (53), mit Wasser auf 100° erhitzt in Alkohol und Bromwasserstoff (54). Alkohol wird beim Erwärmen mit Aethylbromid auf 200° ätherificirt (55); mit wässrigem Ammoniak werden Aethylaminbasen erzeugt (s. d.); mit Antimonpentachlorid entsteht Aethylchlorid (56).

Dibromide des Aethans.

a) Aethylenbromid, $CH_2Br — CH_2Br$, s. bei Aethylen.

b) Aethylidenbromid, $CH_3 — CHBr_2$, s. bei Aldehyd.

Tribromide des Aethans.

Es ist nur das eine der beiden Isomeren bekannt:

Monobromäthylenbromid, β-Tribromäthan, $CH_2Br \cdot CHBr_2$.

Wird dargestellt durch langsames Einträpfeln von Brom in gut abgekühltes Monobromäthylen, ($CHBr \cdot CH_2$) (57), oder Durchleiten des letzteren in Gasform durch Brom unter Wasser (104).

Bildet sich auch beim Erhitzen von Brom mit Aethylbromid (58), auf 170°, oder mit Aethylenbromid auf 200° (59). Farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·620 bei 23° (57). Siedep. 187—188° bei 721 Millim. (60). Mit weingeistigem Kali (61), oder Natriumäthylat, ebenso beim Erhitzen mit Kaliumacetat zerfällt das Tribromäthan in Bromwasserstoff und Dibromäthylen (s. d.). Ausserdem entsteht Acetylen und Bromacetylen (62).

Tetrabromide des Aethans.

a) Dibromäthylenbromid, symmetrisches Tetrabromäthan, Acetylentetrabromid, $CHBr_2 \cdot CHBr_2$.

Wird dargestellt durch Einleiten von Acetylen in unter Wasser befindliches Brom (63).

Oelige Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·848 bei 21·5°; beim Erhitzen auf etwa 190° zersetzt es sich in Bromwasserstoff und Tribromäthylen (63). Der Siedep. bei 36 Millim. beträgt 137° (64). Die Verbindung erstarrt nicht bei — 24° (64). Chlor verwandelt es in $C_2Br_4Cl_2$; Zinkstaub in die alkoholische Lösung eingetragen erzeugt Bibromäthylen (Acetylenbromid, $CHBr \cdot CHBr$) (64).

b) Dibromäthylidenbromid, unsymmetrisches Tetrabromäthan, $CH_2Br \cdot CBr_3$.

Wurde dargestellt durch Behandlung des unsymmetrischen Bibromäthylens $CH_2 \cdot CBr_2$ mit Brom (65) (66).

Das Produkt siedete über 200° und erstarrte im Kältegemisch (65), ist im Uebrigen noch sehr wenig untersucht. Für das krystallinische Tetrabromid, welches bei der Einwirkung von Brom auf Bibrombernsteinsäure (67) entsteht, und bei 54·5° schmilzt, ist es wahrscheinlich, dass es kein Aethanderivat, sondern identisch mit Tetrabromäthylen, mit dem es hinsichtlich seines Schmelzpunktes übereinstimmt (64).

Pentabromäthan, C_2HBr_5, entsteht bei der Vereinigung von Tribromäthylen, C_2HBr_3 (65), oder von Monobromacetylen, C_2HBr (66), mit Brom, ferner beim Erhitzen von Dibromäthylenbromid mit Brom (68) auf 160°, beim Erhitzen von Bernsteinsäure, Brom und Wasser auf 120° (69). Farblose Prismen, welche bei 54° schmelzen, bei 300 Millim. unter Zersetzung bei ca. 210° sieden (70).

Perbromäthan, Hexabromäthan, dreifach Bromkohlenstoff, $CBr_3 \cdot CBr_3$, bildet sich beim Erhitzen von Pentabromäthan mit Wasser und Brom auf 180° (66); von Brom auf Mucobromsäure (71). Rectanguläre Prismen, die sich in Alkohol,

Aether wenig, leicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt es, ohne vorher zu schmelzen, in Brom und Tetrabromäthan.

Jodderivate des Aethans.

Aethyljodid, Jodäthyl, $CH_3 \cdot CH_2J$, entsteht bei Einwirkung von Jodwasserstoff oder von Jod und Phosphor auf Weingeist.

Zur Darstellung übergiesst man 10 Th. amorpher Phosphorsäure mit 50 Th. Weingeist von 0·83 spec. Gew., trägt 100 Th. Jod ein und destillirt nach 24 Stunden (72). Man kann das Jod auch in eine Allonge füllen, welche zwischen Retorte und Rückflusskühler eingeschaltet wird, um es durch die beim Kochen sich entwickelnden Weingeistdämpfe allmählich zerfliessen zu lassen (73). Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Jodäthyl bildet sich auch durch Vereinigung von Aethylen und Jodwasserstoff (74), durch Erhitzen mancher gemischter Aethyläther mit Jodwasserstoff, durch Wechselzersetzung zwischen Jodwasserstoff und Aethylchlorid (76) oder Jodkalium und Aethylnitrat (77). Das Aethyljodid bildet eine farblose, schwere Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Siedep. 72·3°; spec. Gew. = 1·9444 bei 14·5° (78). Es zersetzt sich allmählich am Licht unter Bildung von freiem Jod. Wird dieses durch Quecksilber entfernt, so schreitet die Zersetzung weiter fort unter Bildung von Diäthyl, Aethan, Aethylen (75). In der glühenden Glasröhre zerfällt es in Aethylen, Wasserstoff und Aethylenjodid (80). Das Jod im Aethyljodid wird durch Chlor ersetzt bei der Einwirkung freien Chlors (81) oder Chlorjods (84), durch Brom beim Erhitzen mit Quecksilberbromid (82). Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, entsteht Alkohol (83). Beim Destilliren über erhitzten Natronkalk entsteht Aethylen (81), beim Erhitzen mit Zink Diäthyl, Aethan, Aethylen (79); bei der Behandlung mit verschiedenen Metallen oder Amalgamen werden Metalläthylverbindungen (s. d.) gebildet, mit Ammoniak Aethylaminbasen. Viele Ester organischer oder anorganischer Säuren werden durch Behandlung der betreffenden Silber- oder Kaliumsalze mit Jodäthyl erzeugt.

Dijodide des Aethans.

a) Aethylenjodid, $CH_2J \cdot CH_2J$, vergl. bei Aethylen.

b) Aethylidenjodid, $CH_3 \cdot CHJ_2$, vergl. bei Aldehyd.

Chlorobromide des Aethans.

$CH_2Br \cdot CH_2Cl$, Siedep. 107—108° (85) (86). $CH_3 \cdot CHBrCl$, Siedep. 84—84·5° bei 750 Millim. (87). $CH_3 \cdot CBr_2Cl$, Siedep. 123·5° bei 753 Millim. (87). $CH_2Br \cdot CHBrCl_2$, Siedep. 162·5—163° (87). $CH_3 \cdot CBrCl_2$, Siedep. 98—99° bei 758 Millim. (87). $CH_2Br \cdot CBr_2Cl$, Siedep. 200—201° bei 735 Millim. (87). $CH_2BrCBrCl_2$, Siedep. 176—178° (87). $CHBr_2 \cdot CBr_2Cl$, Siedep. 200—205° bei 285 Millim., Schmp. 33° (87) (88). $CHBr_2 \cdot CBrCl_2$, Siedep. 215—220° (87). $CHBr_2 \cdot CCl_3$, Siedep. ca. 200° (89). $CCl_2Br \cdot CCl_2Br$ (90) (91). $CCl_3 \cdot CClBr_2$ (91). $CCl_2Br \cdot CBr_3$ (92). $CClBr_2 \cdot CBr_3$ (92).

Chlorojodide des Aethans.

$CH_3 \cdot CHClJ$, Siedep. 117—119 °(93). $CH_2Cl \cdot CH_2J$, Siedep. 140·1° (94) (95).

Bromojodide des Aethans.

$CH_2Br \cdot CH_2J$, Siedep. 163°, Schmp. 28° (96) (97) (98) (99). $CH_3 \cdot CHBrJ$, Siedep. 142—143 (96) (93) (100). $CH_2J \cdot CHJBr$, Siedep. 170—180° (97).

Jodäthylenchlorobromid, $CH_2J \cdot CHClBr$, Siedep. 190—200° (101).

Fluorderivat des Aethans, $CH_3 \cdot CH_2Fl$, wird erhalten beim Destilliren von äthylschwefelsaurem Kalium mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Ein gasförmiger Körper (102) (103).

Nitroderivate des Aethans, Nitroäthan*), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, isomer mit salpetrigsaurem Aethyl.

Zur Darstellung erwärmt man trockenes salpetrigsaures Silber mehrere Stunden mit Jodäthyl am Rückflusskühler und destillirt dann ab. Aus dem über 100° übergehenden Antheil wird durch Rectificiren das reine Nitroäthan gewonnen (1).

Es bildet sich in geringer Menge auch bei trockener Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Natriumnitrit (2). Das Nitroäthan bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch; mit Wasser nicht mischbar. Siedep. 113—114° bei 737·1 Millim.; Spec. Gew. = 1·0582 bei 13° (1). Wasserstoff in statu nascendi verwandelt das Nitroäthan in Aethylamin (s. d.). Rauchende Schwefelsäure in Aethylendisulfosäure (1). Beim Erwärmen mit Salzsäure (1·14) im zugeschmolzenen Rohr auf 130—150° zerfällt das Nitroäthan glatt in Essigsäure und Hydroxylamin (3); wässrige phosphorige Säure reducirt bei 100° zu Essigsäure und Ammoniak (4). Das Nitroäthan verhält sich wie eine schwache Säure und bildet salzartige Verbindungen. Mit alkoholischem Natron (nicht mit Kali oder Ammoniak) entsteht ein weisses amorphes Pulver des Natriumderivats: $C_2H_4NaNO_2$, welches leicht in Wasser, fast unlöslich in Alkohol ist. Die Verbindung brennt wie Schiessbaumwolle, explodirt erst bei hoher Temperatur (1). Säure scheidet aus der Lösung des Salzes Nitroäthan ab. Viele Metallsalze geben mit der Natriumverbindung Niederschläge wie Quecksilberoxydulnitrat, Silbernitrat. Kupfervitriol giebt eine tiefgrüne, Eisenchlorid eine bluthrothe Färbung. Quecksilberchlorid giebt ein gut krystallisirendes Doppelsalz: $(C_2H_4NO_2)_2Hg + HgCl_2$ (1).

Derivate des Nitroäthans.

Bromnitroäthan, $CH_3 \cdot CHBrNO_2$, bildet sich bei der Einwirkung von in Kalilauge gelöstem Nitroäthan auf Brom (5). Oel vom Siedep. 146—147 (uncorr.). Es wird von Kalilauge gelöst und bildet eine Kaliumverbindung, die aber, wie die Verbindungen mit anderen Metallen unter Abscheidung von Bromid sich leicht zersetzt (1).

Dibromnitroäthan, $CH_3CBr_2NO_2$, entsteht bei der Einwirkung der theoretischen Menge Brom auf Nitroäthan, Aufschichten von etwas Wasser und allmählichem Zusatz von Kali unter Schütteln und Abkühlen (vergl. a. Aethylnitrolsäure). Schweres Oel, Siedep. 162—164° (cor.) (6) (7) (1). Es wird selbst von starker Kalilauge nicht angegriffen.

Aethylnitrolsäure, $CH_3 \cdot CHNO \cdot NO_2$.

Zur Darstellung löst man Nitroäthan in Kalilauge unter Abkühlung, fügt etwas über die berechnete Menge Kaliumnitrit zu und darauf Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Das Produkt wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt (7) (8).

Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan (7). Die Aethylnitrolsäure bildet lichtgelbe orthorhombische Prismen von bläulicher Fluorescenz. Dieselbe schmeckt süss, reagirt sauer und ist sehr löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schmilzt bei 81—82° unter Zersetzung (7). Alkalien erzeugen Rothfärbung; mit conc. Schwefelsäure erfolgt Zersetzung unter Bildung von Essigsäure und Stickoxydul. In der Wärme zerfällt Aethylnitrolsäure in Essigsäure, Untersalpetersäure, Stickstoff; beim Kochen mit Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in Stickoxydul und Essigsäure (7). Natriumamalgam und

*) 1) VICT. MEYER, Ann. 171, pag. 19, 50 u. s. f. 2) LAUTERBACH, Ber. 11, pag. 1225. 3) VICT. MEYER u. LOCHER, Ann. 180, pag. 164, 170. 4) GEUTHER, Ber. 7, pag. 1620. 5) TSCHERNIAK, Ann. 180, pag. 126. 6) VICT. MEYER, Ber. 7, pag. 1314. 7) VICT. MEYER, Ann. 175, pag. 93, 107, 110, 127, 132. 8) TER MEER, Ann. 181, pag. 2, 6, 11, 15. 9) CHANCEL, Tüb. Jahresb. 1878, pag. 188.

Wasser erzeugen Essigsäure, salpetrige Säure, Ammoniak (7). Dagegen liefern Zinn und Salzsäure bei Vermeidung heftiger Reaction Hydroxylamin (3). In Kali gelöste Aethylnitrolsäure liefert bei Einwirkung von Brom: Bibromnitroäthan (8).

Dinitroäthan, $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$, wird dargestellt durch Behandlung von Monobromnitroäthan in alkoholischer Lösung mit Kaliumnitrit und Kali (8). Es krystallisirt Dinitroäthankalium, welches mit Schwefelsäure zerlegt und durch Aether extrahirt wird.

Bildet sich auch bei der Behandlung von Propion mit conc. Salpetersäure (9). Farbloses Oel von süssem Geschmack, in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Aether löslich. Siedep. 185—186 (cor.). Spec. Gew. 1·3503 bei 23·5° (8). Es verhält sich als Säure.

Kaliumsalz, $CH_3CK(NO_2)_2$, gelbe, monokline Krystalle, welche durch Schlag heftig explodiren.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot CNa(NO_2)_2$, gelbe Nadeln.

Silbersalz, $CH_3 \cdot CAg(NO_2)_2$, in Blättchen krystallisirend, schwer löslich in Wasser.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert das Dinitroäthan Hydroxylamin, Essigsäure, Ammoniak und wenig Aldehyd (8).

Bromdinitroäthan, $CH_3 \cdot CBr(NO_2)_2$, bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Dinitroäthan in alkalischer Lösung (8). Farbloses schweres Oel, unlöslich in Wasser und nicht ohne Zersetzung destillirbar. Mit Kali entsteht Dinitroäthankalium.

Aethylamine*).

Monoäthylamin, Aethylamin, $C_2H_5 \cdot NH_2$. Eine Reihe verschiedener Bildungsweisen dieser Verbindung sind bekannt, von denen wir die wichtigsten anführen. Dieselbe entsteht beim Destilliren von cyansaurem oder cyanursaurem Aethyl mit Kali ($CONC_2H_5 + 2KHO = CO_3K_2 + NH_2C_2H_5$) (1); beim Destilliren von Aethylharnstoff mit Kali (1), oder Zerlegen desselben mit Chlorwasser-

*) 1) WURTZ, Ann. 71, pag. 326; 76, pag. 317. 2) HABICH u. LIMPRICHT, Ann. 105, pag. 395. 3) MENDIUS, Ann. 121, pag. 142. 4) LIMPRICHT, Ann. 101, pag. 295. 5) O'SULLIVAN, Jahresb. d. Ch. 1858, pag. 230. 6) HESSE, J. pr. Ch. 71, pag. 484. 7) VOHL, Handwört. d. Ch. I., pag. 114. 8) HOFMANN, Ann. 74, pag. 159. 9) JUNCADELLA, Ann. 110, pag. 254. 10) DÜNHAUPT, Ann. 86, pag. 374. 11) HOFMANN, Ber. 3, pag. 109. 12) HOFMANN, Jahresb. d. Ch. 1861, pag. 494. 13) LEA, GMELIN, Suppl. I., pag. 428, 435. 14) BUFF u. HOFMANN, Ann. 113, pag. 135. 15) WANKLYN u. CHAPMAN, Jahresb. d. Ch. 1866, pag. 414. 16) LINNEMANN, Ann. 144, pag. 129. 17) HOFMANN, Ber. 1, pag. 25, 170. 18) RATHKE, Ann. 167, pag. 218. 19) CLARKE, Ber. 12, pag. 1399. 20) RECKENSCHUSS, Ann. 83, pag. 343. 21) KOHL u. SWOBODA, Ann. 83, pag. 342. 22) KÖHLER, Ber. 12, pag. 2211, 2324. 23) E. MEYER, J. pr. Ch. 67, pag. 147. 24) STENNER u. KANMER, Ann. 91, pag. 172. 25) GORDON, Ber. 3, pag. 174. 26) HUGO MÜLLER, Ann. 86, pag. 366. 27) WURTZ, GMELIN, Suppl. I., pag. 433. 28) TSCHERNIAK, Ber. 9, pag. 146. 29) KÖHLER, Ber. 12, pag. 1871. 30) TSCHERNIAK, Ber. 12, pag. 2129. 31) BAEYER, Ann. 107, pag. 281. 32) LOSSEN u. ZANNI, Ann. 182, pag. 233. 33) TSCHERNIAK, Jahresb. d. Ch. 1875, pag. 655. 34) FILETI u. PICCINI, Ber. 12, pag. 1508. 35) HEINTZ, Ann. 138, pag. 319. 36) AD. KOPP, Ber. 8, pag. 621. 37) HOFMANN, Ber. 8. pag. 107. 38) V. MEYER u. LECCO, Ber. 8, pag. 236. 39) MICHLER, Ber. 8, pag. 1665. 40) A. BELL, Ber. 10, pag. 1868. 41) MÜLLER, SCHABUS, GMELIN, Suppl. I., pag. 434. 42) GEUTHER u. KREUTZHAGE, Ann. 128, pag. 151. 43) GEUTHER u. SCHIELE, Jahresb. 1871, pag. 695. 44) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 436. 45) BRÜHL, Ann. 200, pag. 186. 46) WALLACH u. CLAISEN, Ber. 8, pag. 1237. 47) TILDEN, Jahresb. d. Ch. 1866, pag. 416. 48) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 436. 49) WELTZIEN, ibid. 50) MARQUART, Ber. 3, pag. 284. 51) CLASSEN, J. pr. Ch. 93, pag. 446. 52) HOFMANN, Jahresb. d. Ch. 1859, pag. 376. 53) R. MÜLLER, Ann. 108, pag. 1, pag. 5. 54) J. LERMONTOFF, Ber. 7, pag. 1253. 55) MEYER u. LECCO, Ann. 180, pag. 177, 181. 56) LOSSEN, Ann. 181, pag. 364,; 379; 380. 67) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 442. 58) BAEYER, Ann. 140, pag. 313; 142; pag. 322.

stoff (2); durch Behandlung von Acetonitril mit nascirendem Wasserstoff (3); ebenso bei der Reduction von Nitroäthan (s. d.) oder von Dinitroäthylsäure (vergl. bei Zinkäthyl). Amidopropionsäure zerfällt bei der trockenen Destillation in Aethylamin und Kohlensäure (4). Die Bildung des ersteren wurde ferner beobachtet bei der Fäulniss von Weizenmehl (5) und von Hefe (6), sowie bei der trockenen Destillation des Torfs (7).

Für die Darstellung besonders wichtig ist die direkte Substitution von Wasserstoff des Ammoniaks durch Aethyl, wie sie durch Einwirkung von Bromäthyl (8), Chloräthyl, Jodäthyl (10) oder auch von salpetersaurem Aethyl (9) auf Ammoniak sich bewerkstelligen lässt. Zur Darstellung erhitzt man Bromäthyl mit conc. Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° (8); oder man sättigt eine alkoholische Lösung von Jodäthyl zuerst in der Wärme, dann in der Kälte mit Ammoniak, lässt einige Tage stehen und dampft ein. Durch die Destillation der zurückbleibenden Salzmasse mit Kali wird dann ein Rohprodukt gewonnen, welches die gesuchte Base enthält (10). Auch das als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation gewonnene Chloräthyl wurde mit Vortheil zur Darstellung der Base angewandt, indem man 1 Vol. desselben mit 3 Vol. Alkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, eine Stunde im Digestor auf 100° erwärmte (11). Aus salpetersaurem Aethyl wird die Base dargestellt durch 2 tägl. Erwärmen desselben mit 2—3 Th. alkoholischen Ammoniaks auf 100° (9).

Bei allen diesen Reactionen entsteht ausser Monoäthylamin auch Di- und Triäthylamin, deren Salze neben denen des Ammoniums in dem Reactionsrückstand enthalten sind. Die Trennung der drei Basen ist auf verschiedene Weise möglich.

Man destillirt zunächst mit Kali oder Kalk, und erhält dann in der Vorlage ein Gemenge der freien Basen. Durch Behandlung mit oxalsaurem Aethyl wandelt sich Monäthylamin in das gut krystallisirende Diäthyloxamid um, während Diäthylamin als diäthyloxaminsaures Aethyl gelöst, Triäthylamin aber ganz unverändert bleibt und durch Destilliren abgeschieden werden kann. Die Krystalle des Diäthyloxamids werden durch Umkrystallisiren gereinigt und liefern dann mit Kali destillirt reines Aethylamin (12). Es wurde auch empfohlen die Basen durch Neutralisiren mit Schwefelsäure in Sulfate zu verwandeln, den eingedampften trockenen Rückstand mit absolutem Alkohol zu extrahiren, welcher Ammoniumsulfat zurücklässt, und die gelösten Salze mit Kali zu destilliren. Die Dämpfe werden in Wasser aufgefangen, in der Wärme mit Picrinsäure gesättigt und die Picrate durch fractionirte Krystallisation getrennt. Es krystallisirt zuerst das Picrat des Triäthylamins in gelben Nadeln, dann das des Aethylamins in kurzen braunen Prismen, zuletzt das des Diäthylamins (13). Reines Aethylamin entsteht direkt in der angegebenen Weise aus cyansaurem Aethyl (1).

Das Aethylamin bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Spec. Gew. = 0·6964 bei 8°; Siedep. = 18·7° (1). Es erstarrt nicht in einem Gemenge von Aether und fester Kohlensäure. Es mischt sich mit Wasser, wird aber durch Kali daraus abgeschieden. Aethylamin brennt mit gelber Flamme. Im glühenden Rohr zerfällt es in Cyanwasserstoff, Wasserstoff, Spuren von Stickstoff, Kohlenwasserstoffen (1); in ähnlicher Weise wird es durch den electrischen Funken zerlegt (14). Das Aethylamin ist eine starke Base, welche viele andere Basen aus ihren Salzen frei macht. Beim Abdampfen von Chlorammonium mit überschüssigem Aethylamin bleibt Aethylaminsalz zurück. Viele Metallsalze werden durch freies Aethylamin wie durch Ammoniak gefällt, z. B. Kupfersalz. Der Thonerdeniederschlag löst sich im Ueberschuss wieder. Die Magnesiafällung wird bei Gegenwart von salzsaurem Aethylamin verhindert. Phosphorsaures Natron erzeugt dann einen voluminösen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag (vergl. Salze). Durch Chromsäuremischung wird Aethylamin zu Aldehyd, Essigsäure oxydirt, während Stickstoff frei wird (15). Durch salpetrige Säure, resp. Erwärmen der wässrigen Lösung des salpetrigsauren

Aethylamins entsteht Alkohol, Wasser, Stickstoff (16) ($NO \cdot ONH_3C_2H_5 = C_2H_5OH + H_2O + N_2$).

Mit einer alkoholischen Lösung von Aethylamin liefert Schwefelkohlenstoff das Aethylaminsalz der Aethyldithiocarbaminsäure, $NHC_2H_5 \cdot CS \cdot S(NH_3C_2H_5)$ (17). Beim Behandeln mit Metallsalzen, z. B. Silbernitrat, Quecksilberchlorid, liefert diese Verbindung Aethylsenföl und Schwefelmetall (17). Aethylsenföl bildet sich auch bei der Einwirkung von Aethylamin auf Sulfocarbonylchlorid (18). $CSCl_2 + NH_2C_2H_5 = CS \cdot NC_2H_5 + 2HCl$.

Salze des Aethylamins.

Salzsaures Aethylamin, $NC_2H_5H_3Cl$, zerfliessliche Blätter oder Prismen. Schmilzt bei 76—80° (1). In heissem Alkohol löslich.

Schwefelsaures Aethylamin, $SO_4(NC_2H_5H_3)_2$, zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Verbindung (1).

Kohlensaures Aethylamin, krystallinische Masse (1).

Aethylammoniumsulfhydrat, schöne, farblose Krystalle (1).

Doppelsalze: mit Platin, $(NC_2H_5H_3Cl)_2PtCl_4$, orangefarbige Rhomboëder. Spec. Gew. = 2·255 bei 19° (19);

mit Gold, $NC_2H_5H_3Cl \cdot AuCl_3$, goldgelbe Prismen (1);

mit Quecksilber, $NC_2H_5H_3Cl \cdot Hg(CN)_2$, Blättchen (21). $NC_2H_5H_3Cl \cdot HgCl_2$ (22);

mit Magnesium, $PO_4Mg \cdot NC_2H_5H_3 + 5H_2O$, leichter löslich als das entsprechende Ammoniumsalz (23).

Aluminiumalaun, $Al(SO_4)_2(NC_2H_5H_3) + 12H_2O$ (23) (24), Octaëder, in 6·9 Th. Wasser löslich bei 23°. Ausserdem existiren Verbindungen des Aethylamins mit Metallchlorüren, wie $PtCl_2(NC_2H_5H_2)_2$ (1), ein rehbraunes Pulver, dem MAGNUS'schen Salz entsprechend. $(NC_2H_5 \cdot H_2)_4PtCl_2 + 2H_2O$ (1) und $(N \cdot C_2H_5 \cdot H_2)_2(NH_3)_2PtCl_2$, farblose Krystalle, in ihrer Zusammensetzung dem REISET'schen Salz entsprechend (25); ähnliche Verbindungen mit Palladiumchlorür (26) (20) und Quecksilberchlorid (22).

Derivate des Aethylamins.

Dichloräthylamin, $C_2H_5 \cdot NCl_2$, bildet sich durch Einleiten von Chlor in wässrige, abgekühlte Lösung von Aethylamin (27) oder durch wiederholtes Destilliren von salzsaurem Aethylamin über Chlorkalk (28). Goldgelbe, ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch; Siedep. 88—89°; Spec. Gew. = 1·23 bei 15° (28). Es detonirt beim Erhitzen. Beim Aufbewahren zersetzt es sich in Ammoniak, Aethylamin, Chloroform, Acetonitril, Chloracetyl (29). Im reinen Zustand lässt es sich jedoch unter Wasser unzersetzt aufbewahren (30). Durch Schwefelwasserstoff wird es zu salzsaurem Aethylamin reducirt (31).

Dijodäthylamin, $C_2H_5 \cdot NJ_2$, entsteht durch Behandlung von Aethylamin mit Jod. Schwarzblaue Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Joddämpfe entwickelt und verkohlt (27).

Aethylhydroxylamin, $C_2H_5 \cdot NH(OH)$. Das salzsaure Salz entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf äthylbenzhydroxamsaures Aethyl (32). Grosse, perlmutterglänzende Krystallschuppen; reducirt Silber-, Quecksilber-, Kupfersalze in alkalischer Lösung. Das Platindoppelsalz, $2(C_2H_5 \cdot NH \cdot OH \cdot HCl) + PtCl_4$, ist in Wasser und Alkohol löslich, krystallisirt in Prismen.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. Entsteht gleichzeitig neben Mono- und Triäthylamin bei der Einwirkung von Chlor-, Brom-, Jodäthyl oder von salpetersaurem Aethyl auf Ammoniak. Näheres über die Darstellung vergl. bei Monoäthylamin. Es entsteht auch, wenn man salzsaures Aethylamin mit Chlorcalcium (33) oder für sich allein trocken destillirt (34).

Um die Basis vom Triäthylamin zu trennen, wurde empfohlen (35), das Gemenge der salzsauren Verbindungen mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium zu destilliren. Das Diäthylamin geht in Nitrosodiäthylin (s. unten) über, aus welchem durch Einleiten von Salzsäure und Destilliren des Rückstandes mit Natronlauge Diäthylamin gewonnen wird (42). Durch Destilliren des Rückstandes mit Kali erhält man hierbei zugleich reines Triäthylamin (35). Reines

Diäthylamin erhält man auch durch Destillation von schwefelsaurem Nitrosodiäthylanilin mit sehr verdünnter Natronlauge, wenn man das Produkt in salzsaures Salz verwandelt und nochmals mit festem Kali über ein mit Baumwolle gefülltes Rohr destillirt, um Spuren von Anilin zurückzuhalten (36).

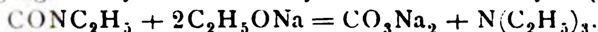
Das Diäthylamin ist eine in Wasser leicht lösliche, brennbare Flüssigkeit, welche bei 57·5° siedet (12). Sie ist in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten ähnlich dem Monoäthylamin. Mit Schwefelkohlenstoff entsteht kein Aethylsenfoel (37). Jodmethyl, in der Wärme einwirkend, erzeugt Dimethyldiäthyliumjodür (38). Chlorkohlenoxyd lässt Tetraäthylharnstoff entstehen (39). Im glühenden Rohr zerfällt Diäthylamin unter Bildung von Pyrrol (40).

Die Salze des Diäthylamins sind noch wenig untersucht. Das Platindoppelsalz, $[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in orangegelben, monoklinen Octaëdern (41).

Nitrosodiäthylin, $(C_2H_5)_2N \cdot NO$, wird dargestellt durch Destilliren von schwefelsaurem Diäthylamin mit salpetrigsaurem Kalium. Das Produkt wird durch Chlorcalcium entwässert (42). Gelbliches Oel vom Siedep. 176·9 (cor.). Spec. Gew. = 0·951 bei 17·5°.

Chlorwasserstoff zerlegt das Nitrosodiäthylin in salpetrige Säure (resp. Nitrosylchlorür) und Diäthylamin (42) (43). Durch Natriumamalgam und Wasser wird es unter Entwicklung von Stickoxydul zu Diäthylamin reducirt (43). Alkoholisches Kali bewirkt eine tiefere Zersetzung, bei welcher Monoäthylamin und Aethylen auftreten (43).

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$. Ueber die Darstellung dieser Base und ihre Trennung von Mono- und Diäthylamin vergl. diese. Es bildet sich ausserdem bei der Zerlegung von cyansaurem Aethyl durch Natriumäthylat (44)



$$CONC_2H_5 + 2C_2H_5ONa = CO_3Na_2 + N(C_2H_5)_3.$$

Farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Siedep. 89—89·5° bei 736·5 Millim. (45); brennbar, leichter als Wasser und wenig löslich in diesem. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Essigsäure (46).

Salze des Triäthylamins (44) (13), $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$; federartige Krystalle, ohne Zersetzung flüchtig.

$(C_2H_5)_3N \cdot HBr$, fasrige Krystalle. $[(C_2H_5)_3N \cdot HCl]_2PtCl_4$, rhombische, morgenrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle; $(C_2H_5)_3N \cdot HNO_3$, isomorph dem Salpeter.

Teträthyliumhydrat, Tetraäthylammoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4NOH$.

Durch Vereinigung von Jodäthyl und Triäthylamin, welche sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch vollzieht, entsteht das Jodür der Ammoniumbase: Teträthyliumjodür, aus welchem man durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd die Ammoniumbase selbst erhält (48).

Sehr zerfliessliche Nadeln von bitterem kaustischem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Zieht mit Begierde Kohlensäure an, wirkt ätzend, verseift Fette, fällt Metallsalze ähnlich wie Kali. Beim Erwärmen auf 100° zerfällt es in Triäthylamin, Wasser und Aethylen (48). Mit Jodäthyl erhitzt bildet sich neben Alkohol das Jodür der Base (48).

Salze des Teträthyliums sind in grösserer Zahl bekannt (48).

Diejenigen mit Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoff krystallisiren sämmtlich, sind aber mit Ausnahme des kohlensauren Salzes sehr zerfliesslich (48) (49) (50) (51). Die in scharf begrenzten Krystallen auftretende Jodverbindung: Teträthyliumjodür, $(C_2H_5)_4NJ$, vereinigt sich mit einem Mol. Jod zu dem Trijodid, $(C_2H_5)_4NJ_3$, welches in dunkeln Nadeln oder grösseren quadratischen Krystallen auftritt (49). Ebenso vereinigt sich auch das Bromür mit einem Mol. Brom zu einem Tribromid, $(C_2H_5)_4NBr_3$, welches in orangerothen Nadeln krystallisirt und bei 78° schmilzt (50). $(C_2H_5)_4NCl_2J$ (47). Das Platindoppelsalz, $[(C_2H_5)_4NCl]_2PtCl_4$, ist in Alkohol schwer löslich, krystallisirt aus Wasser in Octaëdern.

Als ein Bromderivat der beschriebenen Base ist aufzufassen:

Das Bromäthyltriäthyliumbromür, $C_2H_4Br \cdot N(C_2H_5)_3Br$, welches durch direkte Vereinigung von Aethylenbromür mit Triäthylamin entsteht (52).

Gemischte Ammoniumbasen, welche die Aethyl- und Methylgruppe enthalten:

Methyltriäthyliumjodür, $(C_2H_5)_3CH_3NJ$ (53).

Jodmethyltriäthyliumjodür, $(C_2H_5)_3CH_2JNJ$ (54).

Dimethyldiäthyliumjodür, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2NJ$, an dessen Darstellung sich interessante Betrachtungen über die Valenz des Stickstoffs und die Constitution der Ammoniumverbindungen anknüpfen liessen (55) (56).

Trimethyläthyliumjodür, $(CH_3)_3(C_2H_5)NJ$ (53).

Bromäthyltrimethyliumbromür, $C_2H_4Br \cdot N(CH_3)_3Br$ (57).

Jodäthyltrimethyliumjodür, $C_2H_4J \cdot N(CH_3)_3J$ (58).

Die beiden zuletzt angeführten Basen stehen in einer nahen Beziehung zum Cholin, $C_2H_4OHN(CH_3)_3 \cdot OH$ (s. d.). Dieses liefert bei der Behandlung mit Jodwasserstoff das erwähnte Jodür (58). Durch Einwirkung von Silberoxyd lässt sich aber das Jodür eben so wenig als das Bromür in Cholin überführen, denn bei der Reaction spaltet sich ein Mol. Jodwasserstoff resp. Bromwasserstoff ab, und es entsteht die um H_2O ärmere Vinylbase: $C_2H_3 \cdot N(CH_3)_3OH$ (LIEBREICH's Neurin).

Methyldiäthylamin, $CH_3(C_2H_5)_2N$ (55) (56).

Dimethyläthylamin, $(CH_3)_2C_2H_5N$ (56).

Aethylphosphine.*)

Monoäthylphosphin, $C_2H_5PH_2$.

Zur Darstellung (1) erhitzt man 4 Th. Jodäthyl, 4 Th. Jodphosphonium und 1 Th. Zinkoxyd 6—8 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf höchstens 150°. Es entsteht ein Doppelsalz von jodwasserstoffsaurem Aethylphosphin mit Jodzink. Durch langsamen Zusatz von ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser wird das Aethylphosphin frei gemacht und im Wasserstoffstrom verflüchtigt, während die Vorlage mit Eis gekühlt ist und eine zweite Vorlage mit Jodwasserstoff die fortgerissenen Dämpfe bindet. Wenn man den Rückstand in der Retorte mit Natronlauge erwärmt, so lässt sich zugleich das bei der Reaction gebildete Diäthylphosphin (s. d.) gewinnen.

Aethylphosphin lässt sich auch aus Aethylenbromid, Jodphosphonium, Zinkoxyd gewinnen (2). Leicht bewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Siedep. 25°. An der Luft oxydirt es sich rasch; wirkt auf Kork, jedoch nicht auf Pflanzenfarben, bleichend, macht Kautschuk durchsichtig, unelastisch. Mit Chlor, Brom, rauchender Salpetersäure entzündet es sich. Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich zu flüssigen, mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff zu salzartigen Verbindungen. $C_2H_5PH_2 \cdot HJ$, durch Wasser zersetzbare, weisse, vierseitige Tafeln.

Das Platindoppelsalz bildet carmoisinrothe, der Chromsäure ähnliche Nadeln (1).

Monoäthylphosphinsäure, $C_2H_5PO(OH)_2$, isomer mit der äthylphosphorigen Säure (s. d.), entsteht beim Einleiten des Dampfes von Monoäthylphosphin in rauchende Salpetersäure und Verdunsten der Lösung (3). Weisse, hygroscopische,

---

*) 1) HOFMANN, Ber. 4, pag. 430. 2) HOFMANN, Ber. 6, pag. 302. 3) HOFMANN, Ber. 5, pag. 110. 4) HOFMANN, Ber. 4, pag. 208. 5) CAHOURS u. HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 405. 6) BERLÉ, GMELIN, Suppl. I., pag. 405. 7) DRECHSEL u. FINKELSTEIN, Ber. 4, pag. 354. 8) HOFMANN, Ber. 4, pag. 376. 9) CAHOURS, HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 409. 10) CAHOURS u. GAL, Ztschr. d. Ch. 1870, pag. 350, 437. 11) CAHOURS, HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 412—414. 12) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 407. 13) CRAFTS u. SILVA, Jahresb. 1871, pag. 764. 14) WICHELHAUS, Ber. I., pag. 80. 15) PEBAL, GMELIN, Suppl. I., pag. 409, 411. 16) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 411. 17) JÖRGENSEN, J. pr. Ch. [2] 6, pag. 82. 18) JÖRGENSEN, Jahresb. d. Ch. 1871, pag. 770. 19) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 415—420. 20) LOSSEN u. SACHS, Ber. 8, pag. 48.

in Wasser und Alkohol lösliche Krystallmasse, welche bei 44° schmilzt und sich destilliren lässt.

Silbersalz, $C_2H_5\cdot PO_3Ag_2$, gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver.

Diäthylphosphin, $(C_2H_5)_2PH$, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monoäthylphosphins (s. d.) und wird durch Destillation des Rückstandes mit Natronlauge gewonnen (1). Farblose, stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Siedep. 85°. Es zieht Sauerstoff begierig an. Die Erwärmung hierbei kann sich bis zur Selbstentzündung steigern. Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich zu flüssigen Verbindungen. Die Salze krystallisiren mit Ausnahme des Jodürs schwierig. Das unbeständige Platindoppelsalz bildet orangefarbene Prismen.

Diäthylphosphinsäure, $(C_2H_5)_2PO\cdot OH$. Die Entstehung aus dem Diäthylphosphin erfolgt analog jener der Monoäthylphosphinsäure (s. d.) (3).

Flüssigkeit, welche bei — 25° nicht erstarrt. Silbersalz, $(C_2H_5)_2PO_2Ag$, feine, verfilzte Nadeln.

Triäthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$, wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Phosphoniumjodid mit 3 Mol. absol. Alkohol, 8 Stunden bei 180° im zugeschmolzenen Rohr (4). Es entsteht jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin neben Tetr.thylphosphoniumjodid. Das auf Zusatz von Alkalien sich abscheidende Triäthylphosphin wird durch Destillation gereinigt.

Dieselbe Base entsteht auch bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zinkäthyl (5), von Phosphornatrium auf Jodäthyl (6), durch Erhitzen von Phosphorzink mit Jodäthyl und überschüssigem Aether auf ca. 150° (7) oder von Zink, Phosphor, Jodäthyl auf 150—160° (5), endlich aus Phosphorwasserstoff und Jodäthyl bei 100° (8). Das Triäthylphosphin ist eine farblose, bewegliche, sehr lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·812 bei 15·5°; Siedep. 127·5° bei 744 Millim. Die Dämpfe riechen durchdringend betäubend, im verdünnten Zustand nach Hyazinthen; sie bewirken bei längerem Einathmen Kopfweh und Schlaflosigkeit. Triäthylphosphin absorbirt den Sauerstoff der Luft; im Sauerstoffgas erfolgt Entzündung, ebenso im Chlorgas. Mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Selen vereinigt es sich direkt, mit Säuren zu krystallisirenden, meist zerfliesslichen Salzen.

Doppelsalze des Triäthylphosphins, $[(C_2H_5)_3PHCl]_2\cdot PtCl_4$, krystallinische, unter 100° schmelzende Masse (9).

$[(C_2H_5)_3P]_2\cdot PtCl_2$; es sind zwei isomere Platinchlorürverbindungen dieser Zusammensetzung bekannt, welche beim Kochen von Platinchlorid mit überschüssigem Triäthylphosphin entstehen (10).

$[(C_2H_5)_3P]_2\cdot PdCl_2$, schwefelgelbe Prismen (10). $(C_2H_5)_3P\cdot AuCl$, farblose Prismen (10). $[(C_2H_5)_3PHJ]_2ZnJ_2$, weisse Krystalle (7).

Verbindungen mit Schwefel, Selen, $(C_2H_5)_3PS$, sechsseitige Prismen, welche bei 94° schmelzen (11). $(C_2H_5)_3PSe$, bei 112° schmelzende, leicht zersetzbare Krystalle (11).

Die Schwefelkohlenstoffverbindung, $(C_2H_5)_3P\cdot CS_2$, bildet rothe, bei 90° schmelzende, bei 100° sich verflüchtigende Blättchen, welche in Weingeist löslich sind. Sie giebt ein Platindoppelsalz: $[(C_2H_5)_3P\cdot CS_2\cdot HCl]_2PtCl_4$, gelbe, amorphe Substanz (12).

Triäthylphosphinoxyd, $P(C_2H_5)_3O$.

Zur Darstellung (13) wird 1 Th. Phosphor mit 13 Th. Jodäthyl 24 Stunden auf 175—180° erhitzt, der Röhreninhalt wiederholt mit Alkohol ausgekocht, dann abdestillirt, und die aus dem concentrirten Rückstand sich ausscheidenden Krystalle nochmals mit 4 Th. festen Kalis destillirt.

Dieselbe Verbindung entsteht durch langsame Verbrennung von Triäthylphosphin, oder durch Oxydation des letzteren mit Salpetersäure, Quecksilberoxyd, Silberoxyd (9); ferner durch trockene Destillation von Teträthylphosphoniumoxydhydrat (9), endlich durch Behandlung des Chlorids der äthylphosphorigen Säure

$PCl_2 \cdot OC_2H_5$ mit Zinkäthyl (14). Triäthylphosphinoxyd krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche bei 52·9° schmelzen, bei 42° wieder erstarren (15) und bei 242·9° (uncor.) sieden (13). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aether scheidet es aus der alkoholischen Lösung ab.

Salzartige Verbindungen des Triäthylphosphinoxyds, $(C_2H_5)_3OP \cdot HCl$, seideglänzende, bei 127·5° schmelzende Nadeln (13). $[(C_2H_5)_3OP]_2 + (C_2H_5)_3PCl_2 + PtCl_4$, orangerothe, monokline, sechsseitige Tafeln (16). $[(C_2H_5)_3OP]_2ZnJ_2$, monokline Krystalle (16). $[(C_2H_5)_3OP]_3CuSO_4$, grüne Prismen (15).

Teträthylphosphoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4P \cdot OH$, wird erhalten durch Behandlung des Jodürs (s. u.) mit frisch gefälltem Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats (11). Zerfliessliche weisse, geruchlose Krystallmasse von stark kaustischen Eigenschaften; zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinoxyd und Aethan. Die Salze sind meist zerfliesslich.

Salze: $(C_2H_5)_4PJ$. Teträthylphosphoniumjodür entsteht durch Vereinigung von Triäthylphosphin und Jodäthyl (11), weshalb es sich auch als ein Nebenprodukt der Darstellung von Triäthylphosphin durch überschüssiges Jodäthyl bildet. Farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen. Durch Kalilauge wird das Salz nicht zersetzt. Silberoxyd erzeugt die freie Base (s. o.).

$[(C_2H_5)_4PJ]_2 \cdot ZnJ_2$ (11), $(C_2H_5)_4PJ \cdot TlJ_3$ (17).

Trijodid, $(C_2H_5)_4PJ_3$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf die weingeistige Lösung des Jodürs. Grosse, glänzende, braune Blätter, welche bei 66—67° schmelzen (18).

Derivate der Teträthylphosphoniumbase.

Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür, $C_2H_4Br \cdot (C_2H_5)_3PBr$, entsteht, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Triäthylphosphin, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt, Aethylenbromid zumischt und dann erwärmt (19). Weisse, glänzende Rhombendodekaëder, welche bei 253° unter Zersetzung schmelzen. Kalilauge wirkt in der Kälte nicht ein. Silbersalze entziehen nur das eine, nicht mit Kohlenstoff verbundene Bromatom, Silberoxyd aber erzeugt die Base: $C_2H_4 \cdot OH(C_2H_5)_3P \cdot OH$ (s. u.). Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Teträthylphosphoniumbromür. Mit Ammoniak, Mono-, Diäthylamin, Trimethylamin, Triäthylphosphin vereinigt es sich direkt.

Salze: Die Jodverbindung bildet schwer lösliche perlglänzende Schuppen. Die Chlorverbindung leicht lösliche, undeutlich krystallisirende Massen. $[C_2H_4Br(C_2H_5)_3PCl]_2PtCl_4$, lange, orangegelbe, glänzende Prismen (19). $C_2H_4Br \cdot (C_2H_5)_3PCl \cdot AuCl_3$, hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln (19).

Chloräthyltriäthylphosphoniumchlorür, $C_2H_4Cl(C_2H_5)_3PCl$, entsteht durch Vereinigung von Aethylenchlorid und Triäthylphosphin (19). Farblose Krystalle.

$[C_2H_4Cl(C_2H_5)_3PCl]_2PtCl_4$, orangegelbe Nadeln (19).

Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat, $C_2H_4OH(C_2H_5)_3P \cdot OH$, entsteht aus Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür (s. oben) durch Einwirkung von Silberoxyd; oder durch Zersetzen von schwefelsaurem Bromäthyltriäthylphosphin mit Baryt (19). Die Base wird aus ihrer bis zum Syrup concentrirten Lösung durch Kali ausgeschieden. Oelige Flüssigkeit; zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinoxyd, Aethylen und Wasser.

Salze: $C_2H_4OH(C_2H_5)_3PCl$, sehr löslich. $[C_2H_4OH(C_2H_5)_3PCl]_2PtCl_4$, kleine orangegelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Octaëder. $C_2H_4OH(C_2H_5)_3PCl \cdot AuCl_3$, in Wasser schwer lösliche, goldgelbe Nadeln. $C_2H_4OH(C_2H_5)_3PJ$, lange, farblose Nadeln, welche sich schon bei 100° zersetzen.

Gemischte Aethylphosphinbasen.

Methyltriäthylphosphoniumjodür, $CH_3(C_2H_5)_3PJ$, und die freie Base (19) (20).

Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür, $CH_2Cl(C_2H_5)_3PCl$ (19).

Jodmethyltriäthylphosphoniumjodür, $CH_2J(C_2H_5)_3PJ$ (19), geht durch Silberoxyd in die entsprechende jodhaltige Base über.

Aethyltrimethylphosphoniumjodür, $C_2H_5(CH_3)_3PJ$, und die freie Base (19).
Bromäthyltrimethylphosphoniumbromür, $C_2H_4Br(CH_3)_3PBr$ (19).

Arsenäthylverbindungen.*)

Arsenmonoäthyljodür, $C_2H_5AsJ_2$, entseht neben Aethyljodür bei der Behandlung von Arsendiäthyljodür, $(C_2H_5)_2AsJ$, mit Jod (1). Mit Silberoxyd liefert das Jodür Arsenmonoäthylsäure: $C_2H_5 \cdot AsO_3H_2$, eine krystallinische Verbindung (1).

Arsendiäthyl, Diäthylarsin, $As_2(C_2H_5)_4$.

Zur Darstellung lässt man Jodäthyl einwirken auf gepulvertes, mit Sand vermengtes Arsennatrium. Beim Abdestilliren im Kohlensäurestrom geht zunächst unverändertes Jodäthyl und Triäthylarsin, dann über 185° neben letzterem auch Diäthylarsin über. Man kann dieses auch gewinnen, indem man das Rohprodukt der Reaction mit Aether extrahirt, die Lösung mit Alkohol versetzt, den Aether abdestillirt, worauf durch Wasserzusatz das Diäthyl fast vollständig ausgeschieden wird, während Tetraäthylarsoniumjodür in Lösung bleibt. Das Diäthylarsin wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt (6).

Derselbe Körper bildet sich auch beim Erhitzen von Diäthylarsinjodür mit Zink (2). Das Arsendiäthyl ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; Siedep. 185—190°; schwerer als Wasser und unlöslich in diesem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Es absorbirt begierig Sauerstoff, und wird durch conc. Salpetersäure unter Feuererscheinung oxydirt. Mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direkt.

Das Jodür, $(C_2H_5)_2AsJ$, bildet ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether lösliches Oel vom Siedep. 228—232°.

Arsendiäthylsäure, Aethylkakodylsäure, $(C_2H_5)_2AsO \cdot OH$.

Man behandelt behufs Darstellung Arsendiäthyl unter Wasser mit fein zertheiltem Quecksilberoxyd. Es entsteht zunächst das Quecksilbersalz, welches man durch Zusatz von Baryumhydroxyd in das Baryumsalz verwandelt. Beim Zerlegen des letzteren mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure (6).

Dieselbe bildet sich auch durch langsame Oxydation von Arsendiäthyl durch Sauerstoff resp. Luft (6). Arsendiäthylsäure krystallisirt in glänzenden, wasserhellen Blättchen, die bei ca. 190° schmelzen, sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether lösen. Beim Erhitzen verbrennt die Verbindung mit schwach leuchtender Flamme. Conc. Salpetersäure, Königswasser greifen sie nicht an.

Das Baryumsalz, $[(C_2H_5)_2AsO_2]_3BaH + 2H_2O$, bildet eine zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse.

Arsentriäthyl, Triäthylarsin, $As(C_2H_5)_3$, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Arsendiäthyls (s. d.), ferner beim Destilliren von Teträthylarsoniumjodür mit Aetzkali (2), beim Behandeln von Arsentrichlorid mit Zinkäthyl (3). Das Triäthylarsin ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; spec. Gew. = 1·151 bei 16·7°; Siedep. 140° bei 736 Millim. (6). Beim Erhitzen über den Siedepunkt wird es zersetzt. Es raucht an der Luft, entzündet sich beim Erwärmen und verbrennt unter Bildung von arseniger Säure. Mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel vereinigt es sich direkt.

$(C_2H_5)_3AsBr_2$, gelbliche, sehr zerfliessliche Krystallmasse.

$(C_2H_5)_3AsJ_2$, schwefelgelber, leicht zersetzbarer Niederschlag; schmilzt bei 160° und siedet unter Zersetzung bei 190°.

*) 1) CAHOURS, Ann. 116, pag. 364. 2) CAHOURS, GMELIN, Suppl. I., pag. 456—464. 3) CAHOURS u. HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 459. 4) CAHOURS u. GAL, Ann. 156, pag. 304. 5) CAHOURS u. RICHE, GMELIN, Suppl. I., pag. 463—466. 6) LANDOLT, GMELIN, Suppl. I., pag. 456—464. 7) HOFMANN, GMELIN, Suppl. I., pag. 465.

$(C_2H_5)_3AsS$, Säulen oder federartige Krystallgebilde, welche bei ca. 100° schmelzen. Durch Einwirkung der Base auf alkoholische Lösungen von Platin-, Gold-, Palladiumchlorid entstehen die Chlorürverbindungen: $[(C_2H_5)_3As]_2PtCl_2$; $[(C_2H_5)_3As]_4PtCl_2$, und entsprechende Palladiumsalze; $(C_2H_5)_3As \cdot AuCl$ (4).

Arsentriäthyloxyd, Triäthylarsinoxyd, $(C_2H_5)_3AsO$, bildet sich durch langsame Oxydation des Triäthylarsins an der Luft, oder in Form des Nitrats durch Einwirkung von Salpetersäure (von 1·42 spec. Gew.) auf Triäthylarsin (6).

Gelbliches, unangenehm riechendes Oel, trübt sich an der Luft durch Oxydation; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether. Verdünnte Salpetersäure bildet das Nitrat: zerfliessliche, nur schwierig entstehende Krystalle.

Teträthylarsoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4AsOH$, wird durch Zerlegung des Jodürs (s. u.) mit Silberoxyd erhalten (6). Nach Verdunstung des Wassers bleibt das Hydrat als weisse Masse zurück, die aus der Luft rasch Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht. Es ist eine starke Base, fällt viele Metalloxyde und treibt schon in der Kälte Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Salze: $(C_2H_5)_4AsJ$, Teträthylarsoniumjodür, entsteht durch Vereinigung gleicher Moleküle Triäthylarsin und Jodäthyl (6). Farblose Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen. Durch festes Kalihydrat wird Triäthylarsin gebildet.

Mit Metalljodiden bildet es wohl charakterisirte Doppelsalze: $[(C_2H_5)_4AsJ]ZnJ_2$, glänzende, gelbliche Prismen (2). $[(C_2H_5)_4AsJ]_2CdJ_2$, gelbliche Prismen (2). $(C_2H_5)_4AsJ \cdot AsJ_3$ (5) (2), glänzende, röthliche Nadeln. $(C_2H_5)_4AsJ_3$, ein Trijodid, bildet sich beim Vermischen des Jodürs in weingeistiger Lösung mit Jod als schwarzes Pulver. Krystallisirt in braunen Nadeln (2).

Teträthylarsoniumchlorür, $(C_2H_5)_4AsCl \cdot 4H_2O$; zerfliessliche Krystalle (6). $[(C_2H_5)_4AsCl]_2PtCl_4$, orangefarbige Krystalle (2).

Teträthylarsoniumbromür, $(C_2H_5)_4AsBr$, zerfliesslich (2).

Monosulfat des Teträthylarsoniums, $(C_2H_5)_4As \cdot H \cdot SO_4$, in Wasser und Alkohol lösliche Krystallkörner (6).

Bromäthyltriäthylarsoniumbromür, $C_2H_4Br(C_2H_5)_3AsBr$, entsteht beim Digeriren von Triäthylarsin mit einem Ueberschuss von Aethylenbromid bei 50° (7). Farblose, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Rhombendodekaëder. Silbersalze erzeugen durch Wechselzersetzung Salze der gebromten Base. Silberoxyd erzeugt die bromfreie Base: $C_2H_4OH(C_2H_5)_3As \cdot OH$.

Gemischte Arsenäthylverbindungen.

$CH_3(C_2H_5)_2As$ (2), $C_2H_5(CH_3)_2As$ (2), $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl$ (5) (2), $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl]_2PtCl_4$. Ferner das Bromid, Jodid, Trijodid, Nitrat, Sulfat derselben Base (5) (2).

Boräthylverbindungen*).

Bortriäthyl, $Bo(C_2H_5)_3$, wird dargestellt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Bortrichlorid und entsteht auch bei der Behandlung von borsaurem Aethyl mit Zinkäthyl (1).

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch; spec. Gew. = 0·6961 bei 23°; Siedep. 95°; brennbar mit grüner Flamme; explodirt mit Sauerstoffgas. Es vereinigt sich direkt mit Ammoniak unter Bildung einer aromatisch riechenden, flüssigen Verbindung, $Bo(C_2H_5)_3, NH_3$, aus welcher Säuren wieder Boräthyl frei machen.

Bortriäthyloxyd, $Bo(C_2H_5)_3O_2$, entsteht, wenn man in eine Flasche, welche Bortriäthyl enthält, zuerst trockne Luft, dann trocknes Sauerstoffgas treten lässt, und das Produkt im Vacuum rectificirt.

---

*) 1) FRANKLAND, GMELIN, Suppl. I., pag. 404. 2) FRANKLAND, Jahresb. d. Ch. 1876, pag. 468.

Farblose Flüssigkeit, welche bei 125° unter Zersetzung siedet (1). Wasser verwandelt dieselbe in

Aethylborsäure, $Bo(C_2H_5)(OH)_2$, weisse, im Kohlensäurestrom sublimirbare Krystalle. Bildet keine Salze.

Aethyldiborsäurepentäthylat, $BoC_2H_5(OC_2H_5)_2 \cdot Bo(OC_2H_5)_3$, wird erhalten aus 1 Mol. Zinkäthyl und 2 Mol. borsauren Aethyls.

Siedep. 112°. Wasser zerlegt die Verbindung in Aethylborsäure, Borsäure und Alkohol (2).

Diäthylborsäureäthylat, $Bo(C_2H_5)_2OC_2H_5$, kann aus der vorigen Verbindung durch die weitere Einwirkung von Zinkäthyl dargestellt werden (2). Siedep. 102—104°.

Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Diäthylborsäure: $Bo(C_2H_5)_2OH$, eine unbeständige Verbindung.

Siliciumäthylverbindungen*).

Siliciumäthyl, $Si(C_2H_5)_4$, wird dargestellt durch dreistündiges Erhitzen von Siliciumtetrachlorid mit Zinkäthyl auf 160° (1); entsteht auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf orthokieselsaures Aethyl (8). Farblose Flüssigkeit; spec. Gew. = 0·8341 bei 0°; Siedep. 152° (8). Es ist unlöslich in Wasser und sehr beständig, da es von conc. Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalilauge nicht angegriffen wird. Es verbrennt mit leuchtender Flamme und Verbreitung eines aus Kieselsäure bestehenden Rauchs.

Bei der Einwirkung von Chlor entsteht das einfach gechlorte Derivat des Siliciumäthyls, $SiC_8H_{19}Cl$; Siedep. 185° (2). Aus diesem Chlorderivat leiten sich weitere Verbindungen ab: Erhitzt man es mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung, so entsteht das Acetat: $SiC_8H_{19}(C_2H_3O_2)$, eine brennbare Flüssigkeit von ätherischem Geruch; Siedep. 208—214 (2). Durch Behandlung mit Kalihydrat bei 120° wird dieses Acetat umgewandelt in das alkoholische Derivat: $SiC_8H_{19}OH$. Campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 190°; unlöslich in Wasser; mit Natrium entwickelt sie Wasserstoff unter Bildung einer gallertartigen Substanz.

Siliciumhexäthyl, $Si_2(C_2H_5)_6$, bildet sich bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumhexajodid (4). Flüssigkeit vom Siedep. 250—253°; spec. Gew. = 0·840 bei 20°.

Orthosilicopropionsaures Aethyl, $Si(OC_2H_5)_3C_2H_5$, entsteht bei Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäuretriäthylchlorid, $Si(OC_2H_5)_3Cl$, (6) oder auf orthokieselsaures Aethyl (8).

Bei Anwendung des letzteren entsteht auch noch eine Reihe sauerstoffärmerer Siliciumäthyläther.

Farblose, angenehm campherartig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0° = 0·9207; Siedep 158·5°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether. Zersetzt sich nicht an der Luft. Durch conc. Schwefelsäure wird die Verbindung augenblicklich zersetzt (Unterschied vom Siliciumäthyl); conc. Kalilauge erzeugt in der Wärme Silicopropionsäure (s. unten) und Alkohol. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid: $SiC_2H_5(OC_2H_5)_2Cl$; Siedep. 148—153° (8); Jodwasserstoff, zerlegt in Silicopropionsäure (s. d.), Jodäthyl und Wasser.

Bei Einwirkung organischer Säurechloride (z. B. Benzoylchlorid) entsteht das Chlorid $SiC_2H_5Cl_3$ neben Aethylestern der betreffenden Säuren (8).

Silicopropionsäure, $C_2H_5 \cdot SiO \cdot OH$, wird am besten dargestellt durch Erwärmen von orthosilicopropionsaurem Aethyl (s. oben) mit Jodwasserstoff,

1) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. 127, pag. 31. 2) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. 138, pag. 19. 3) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. chim. phys. [4] 19, pag. 358. 4) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. chim. phys. [5] 19, pag. 401. 5) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. 147, pag. 363. 6) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. 159, pag. 260. 7) LADENBURG, Ann. 159, pag. 271. 8) LADENBURG, Ann. 164, pag. 300 u. w. 9) LADENBURG, Ann. 173, pag. 146.

$SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 + 3HJ = C_2H_5SiO_2H + 3C_2H_5J + H_2O$ (8). Amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver; brennbar; unlöslich in Wasser und conc. Natriumcarbonatlösung, löslich in erwärmter Kalilauge (7).

Siliciumdiäthyläther, $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$, entsteht als eines der Produkte bei der Reaction zwischen orthokieselsaurem Aethyl, Zinkäthyl und Natrium [vergl. orthosilicopropionsaures Aethyl (8)]. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit; spec. Gew. 0·8752 bei 0°; Siedep. 155·8°. Sie ist luftbeständig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Conc. Kalilauge wirkt nur langsam unter Bildung von Silicopropionsäure ein (8).

Bei Einwirkung von Säurechloriden entstehen die Ester der betreffenden Säuren und die folgenden Chloride:

Siliciumdiäthylchlorhydrin, $Si(C_2H_5)_2 \cdot OC_2H_5 \cdot Cl$. Siedep. 146—148° (8).

Siliciumdiäthylchlorid, $Si(C_2H_5)_2Cl_2$. Siedep. 128—130° (8).

Siliciumdiäthyloxyd, $Si(C_2H_5)_2O$, bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Siliciumdiäthylchlorid (8); ferner durch Oxydation von Siliciumäthyl (3); beim Kochen von Siliciumdiäthyläther und wahrscheinlich auch von Triäthylsilicol mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (8). Zähflüssiger Syrup, der unzersetzt bei sehr hoher Temperatur siedet; erstarrt nicht bei —15°; unlöslich in Wasser; schwer mit Alkohol, leicht mit Aether mischbar.

Silicoheptyläthyläther, $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$, bildet sich ebenfalls bei der Reaction zwischen orthokieselsaurem Aethyl, Zinkäthyl und Natrium (s. oben) (8). Farblose, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare, luftbeständige Flüssigkeit. Siedep. 153°; spec. Gew. 0·8403 bei 0°. Löst sich in conc. Schwefelsäure. Durch Wasser wird es bei 250° zersetzt. Durch Acetylchlorid entsteht Essigäther und ein Chlorid:

Silicoheptylchlorid oder Siliciumtriäthylchlorid, $Si(C_2H_5)_3Cl$, farblose, an der Luft rauchende, brennbare Flüssigkeit von stechendem, campherähnlichem Geruch. Siedep. 143·5; spec. Gew. 0·9240 bei 0° (8). Durch Wasser wird es langsam, durch alkoholisches Ammoniak sofort zersetzt. Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak entsteht das alkoholische Derivat:

Triäthylsilicol, $Si(C_2H_5)_3OH$, wenn man darauf achtet, dass während der Reaction die Flüssigkeit stets ammoniakalisch bleibt. Zur Darstellung kann man auch den Silicoheptyläthyläther durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 250° in das Acetylderivat, $Si(C_2H_5)_3C_2H_3O_2$, verwandeln (Siedep. 168°) und dieses durch kurzes Kochen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung zerlegen (8).

Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·8709 bei 0°; Siedep. 154°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether. Das Triäthylsilicol zeigt in mancher Beziehung das Verhalten eines Alkohols. Natrium erzeugt in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung ein noch nicht analysirtes Alkoholat, welches auch krystallisirt erhalten wurde. Kohlensäure, auf die ätherische Lösung des letzteren wirkend, bildet eine dem äthylkohlensauren Natrium analog constituirte, sehr unbeständige Verbindung: silicoheptylkohlensaures Natrium, $CO_3(SiC_6H_{15})Na$, welche beim Glühen kohlensaures Natrium zurücklässt.

Chromsäure, Kaliumpermanganat wirken auf Triäthylsilicol nicht ein. Rauchende Schwefelsäure liefert Silicopropionsäure unter Entbindung von schwefliger Säure und brennbaren Gasen (Aethylen und Wasserstoff).

Silicoheptyloxyd, $Si_2(C_2H_5)_6O$, wurde erhalten bei der Einwirkung von Alkohol und Kaliumacetat auf das höher siedende Produkt der Einwirkung von Chlor auf Siliciumäthyl (Fraction 180—200°) (2); ferner auch aus Siliciumoxychlorür, Si_2OCl_6, und Zinkäthyl (5); durch Kochen von Silicoheptyläther mit

Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° (8); durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Triäthylsilicol (8), durch Behandlung von Silicoheptyläther mit conc. Schwefelsäure in der Kälte (8); endlich auch aus Siliciumtriäthylchlorid durch wässriges Kali (8). Farblose, geruchlose, syrupartige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·8590 bei 0°; Siedep. 231°. Aus einer kalt bereiteten Lösung in Schwefelsäure wird die Verbindung durch Wasser unverändert gefällt.

Silicoheptylhydrür, $Si(C_2H_5)_3H$, bildet das Endprodukt der Einwirkung von Natrium und Zinkäthyl auf Silicoheptyläther (8). Farblose Flüssigkeit; Siedep. 107°; spec. Gew. 0·7510 bei 0°; brennbar. Unlöslich in Wasser und conc. Schwefelsäure, mischbar mit Alkohol und Aether. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Verbindung mit explosionsartiger Heftigkeit; rauchende Schwefelsäure liefert unter Erwärmung Silicoheptyloxyd. Brom erzeugt:

Silicoheptylbromür, $Si(C_2H_5)_3Br$ (Triäthylciliciumbromür), eine bei 161° siedende Flüssigkeit, welche durch Alkalien in Silicoheptyloxyd verwandelt wird (8).

Gemischte Siliciumäthylverbindungen.

Orthosilicoessigäther, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl und Natrium auf orthokieselsaures Aethyl (9). Spec. Gew. 0·9283 bei 0°; Siedep. 146—151°; unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether; wird durch Jodwasserstoff unter Bildung von Silicoessigsäure zerlegt.

Orthosilicopropionsaures Methyl, $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ ist das Produkt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf orthokieselsaures Methyl (9). Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9747 bei 0°; Siedep. 125—126°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Conc. Jodwasserstoffsäure erzeugt sofort, verdünntes Ammoniak allmählich Silicopropionsäure.

Selenäthylverbindungen*).

Aethylselenid, $Se(C_2H_5)_2$.

Zur Darstellung behandelt man fünffach Selenphosphor, P_2Se_5, mit äthylschwefelsaurem Kalium und Kalihydrat in concentrirter Lösung eine Stunde bei 50° am Rückflusskühler und destillirt dann ab (1) (2). Das Rohprodukt wird von Neuem mit etwa der halben Menge äthylschwefelsauren Kaliums, Kalihydrat, Wasser und einem Stückchen Phosphor behandelt, um das Diselenid zu entfernen (2).

Im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Siedep. 108° (2). Löst sich in verdünnter Salpetersäure auf (3). Aus dieser Lösung fällt Salzsäure:

Das Chlorid: $Se(C_2H_5)_2Cl_2$ (3) (1). In Wasser unlösliche Flüssigkeit. In ähnlicher Weise kann ein Jodid und ein Bromid erhalten werden (3).

Triäthylselenjodid, $Se(C_2H_5)_3J$, entsteht durch direkte Vereinigung von Selenäthyl und Aethyljodid (2). Glänzende, weisse, in Wasser lösliche Krystallnadeln. Dieselben destilliren bei 126°, ohne zu schmelzen, unter Dissociation und Wiedervereinigung der Dämpfe (2). Durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodid entsteht:

Triäthylseleniumhydroxyd, eine Base von stark alkalischer Reaction, die mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht. Am besten krystallisirt das weinsaure Salz: $C_4H_5O_6Se(C_2H_5)_3 + 2H_2O$ (2).

Triäthylselenchlorid, durch Einwirkung von Salzsäure auf die Base dargestellt, krystallisirt in weissen, blättrigen Krystallen (2).

Das Platindoppelsalz, $[Se(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ (2), krystallisirt gut in rothen

*) 1) RATHKE, Ann. 152, pag. 210. 2) v. PIEVERLING, Ann. 185, pag. 332. 3) JOY, GMELIN, Suppl. I., pag. 189. 4) SCHIMPER, Jahresb. d. Ch. 1877, pag. 315. 5) WÖHLER, GMELIN, Suppl. I., pag. 196. 6) WÖHLER, GMELIN, IV., pag. 699. 7) HEERNE, Jahresb. d. Ch. 1861, pag. 565. 8) MALLET, GMELIN, Suppl. I., pag. 196--198. 9) BECKER, Ann. 180, pag. 265.

Krystallen des monoklinen Systems (4). Ein Doppelsalz des Chlorids mit Chlorzink: $[Se(C_2H_5)_3Cl]_2 \cdot ZnCl_2$ wurde in dünnen Blättern erhalten bei der Einwirkung von Selenäthylchlorid, $Se(C_2H_5)_2Cl_2$, auf Zinkäthyl (1).

Aethyldiselenid, $Se_2(C_2H_5)_2$, entsteht bei der Behandlung von Selenkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium, Kalihydrat und wenig Wasser (2). Braunrothes, schweres Oel von höchst widrigem Geruch; giftig. Siedep. 186° (1). Vergl. a. äthylselenige Säure.

Telluräthylverbindungen.

Aethyltellurid, Telluräthyl, $Te(C_2H_5)_2$, entsteht beim Destilliren von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium unter möglichstem Ausschluss der Luft (5). Tief gelbrothe Flüssigkeit, schwerer als Wasser; von höchst widrigem Geruch, giftig (6). Der Dampf ist intensiv gelb gefärbt (5). Siedep. 98° (7). Es brennt mit weisser, blau gesäumter Flamme; durch Oxydation an der Luft verwandelt es sich in eine weisse, erdige Masse.

Beim Auflösen in Salpetersäure bildet sich ein krystallisirendes Salz: $[Te(C_2H_5)_2OH]NO_3$. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Chlorverbindung (7) (8):

$Te(C_2H_5)_2Cl_2$, als klares, bei hoher Temperatur unzersetzt destillirendes Oel von unangenehmem Geruch ab (8). Löst man in Ammoniak und lässt verdunsten, so entsteht ein Oxychlorid, $Te(C_2H_5)_2Cl_2 + Te(C_2H_5)_2O$ (5). Ebenso wurde ein Bromid, Oxybromid, Jodid, Oxyjodid erhalten (5).

Das schwefelsaure Telluräthyloxyd, $[Te(C_2H_5)_2OH]_2SO_4$, krystallisirt in kleinen leicht löslichen Prismen.

Die Base Telluräthyloxyd reagirt stark alkalisch, und zeigt unangenehmen Geruch. Beim Einengen ihrer Lösung zersetzt sie sich unter Gasentwicklung, weshalb sie noch nicht rein dargestellt werden konnte (5).

Triäthyltellurjodid, $Te(C_2H_5)_3J$, entsteht durch Vereinigung von Telluräthyl und Jodäthyl bei 50° (9). Aus Wasser krystallisirt, bildet es grosse, hellgelbe, klinorhombische Krystalle. Es schmilzt bei 92° und erstarrt wieder bei 86°.

Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht die Basis, $Te(C_2H_5)_3OH$, als eine stark alkalische Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen ihrer Lösung zersetzt. Diese Base, welche noch nicht wasserfrei erhalten wurde, lieferte ein Platindoppelsalz:

$[Te(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$, Triäthyltellurplatinchlorid als ein orangerother krystallisirender Niederschlag (9).

Metalläthylverbindungen*).

Unter diesem Namen vereinigen wir im Folgenden jene zahlreichen Verbindungen der Metalle, bei welchen mindestens ein Kohlenstoffatom der vorhandenen

*) 1) BUCKTON u. ODLING, Ann., Suppl. 4, pag. 110. 2) CAHOURS, GMELIN, Suppl. I., pag. 456. 3) C. LÖWIG u. SCHWEIZER, GMELIN, Suppl. I., pag. 469—476. 4) C. LÖWIG, GMELIN, Suppl. I., pag. 470—476. 5) R. LÖWIG, GMELIN, Suppl. I., pag. 476. 6) HOFMANN, Ann. 103, pag. 357. 7) BUCKTON, Jahresb. d. Ch. 1863, pag. 469. 8) BUCKTON, Jahresb. d. Ch. 1860, pag. 373. 9) BUCKTON, GMELIN, Suppl. I., pag. 479. 10) MERCK, GMELIN, Suppl. I., pag. 470. 11) STRECKER, Ann. 105, pag. 306. 12) JÖRGENSEN, Jahresb. d. Ch. 1871, pag. 770. 13) FRIEDLÄNDER, J. pr. Ch. 70, pag. 449. 14) CAHOURS, Jahresb. 1873, pag. 520. 15) LÖWIG, GMELIN, Suppl. I., pag. 508—511. 16) KLIPPEL, GMELIN, Suppl. I., pag. 508—511. 17) BUCKTON, GMELIN, Suppl. I., pag. 508. 18) CAHOURS, GMELIN, Suppl. I., pag. 509. 19) FRANKLAND u. LAWRENCE, J. chem. soc. 35, pag. 245. 20) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 130, pag. 125. 21) WANKLYN, J. pr. Ch. 70, pag. 292. 22) CAHOURS, GMELIN, Suppl. I., pag. 455. 23) WANKLYN, GMELIN, Suppl. I., pag. 455. 24) WANKLYN, Ann. 140, pag. 211. 25) BUCKTON, Ann. 112, pag. 222. 26) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 130, pag. 109, 120. 27) FRANKLAND, Ann. 111,

Aethylgruppen mit dem Metall direkt verbunden ist. Der Uebersicht wegen beschreiben wir diese Verbindungen nach alphabetischer Reihenfolge.

Aluminiumäthyl, $(C_2H_5)_3Al$, wird dargestellt durch Erhitzen von Quecksilberäthyl mit Aluminium im geschmolzenen Rohr auf 100° (1). Das Rectificiren geschieht im Wasserstoffstrom.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 194° siedet und bei — 18° nicht erstarrt. An der Luft entwickelt sie weisse Dämpfe und entzündet sich, in dünnen Schichten ausgebreitet. Wasser zersetzt es explosionsartig.

Aluminiumäthyljodid, $(C_2H_5)_3Al_2J_3$, entsteht beim Erhitzen von Jodäthyl mit Aluminium auf 130° (2).

Antimonäthylverbindungen.

Antimontriäthyl, $Sb(C_2H_5)_3$. Zur Darstellung wird Antimonkalium, welches man durch Glühen von 5 Th. Kaliumtartrat mit 4 Th. Antimon erhält, mit Sand gemengt, und unter Abkühlung am Rückflusskühler mit Jodäthyl durchfeuchtet. Später wird erwärmt und im Kohlensäurestrom destillirt (3). Das Destillat wird von den ausgeschiedenen Krystallen der Jodverbindung abgegossen und über Antimonkalium nochmals rectificirt.

Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Zinkäthyl (6) oder auf Quecksilberäthyl (7), sowie auch bei der Destillation von Antimontriäthyljodür mit Zink (8). Das Antimontriäthyl ist eine farblose Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch und starker Lichtbrechung. Sp. Gew. 1·324 bei 16°; Siedep. 158·5° bei 730 Millim; erstarrt nicht bei — 29°. In Wasser unlöslich, löslich in Weingeist und Aether. Es raucht an der Luft, entzündet sich bald und verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Bei langsamer Sauerstoffabsorption entsteht Antimontriäthyloxyd (s. d.). Chlor, Brom wirken unter Feuererscheinung, und ebenso vereinigt es sich direkt mit Schwefel und Selen. Mit rauchender Salzsäure entsteht unter Entwicklung von Wasserstoff das Chlorid. Salpetersäure erzeugt unter Entbindung von Stickoxyd das Nitrat des Triäthylantimonoxyds (s. u.).

$(C_2H_5)_3SbCl_2$ (3) (10) entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf Antimontriäthyl oder auf das Oxyd, Sulfür, Jodür. Farblose Flüssigkeit; spec. Gew. 1·5406 bei 17°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether.

$(C_2H_5)_3SbCl_2 + (C_2H_5)_3SbO$, bildet zerfliessliche Krystalle (10). $[(C_2H_5)_3Sb]_2PtCl_2$; $(C_2H_5)_3Sb\cdot AuCl$. Diese beiden Chlorüre entstehen beim Behandeln von Antimontriäthyl mit alkoholischen Lösungen von Gold- oder Platinchlorid (6). $(C_2H_5)_3SbBr_2$. In Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei — 10° erstarrt; spec. Gew. — 1·953 bei 17° (3). $(C_2H_5)_3SbBr_2\cdot(C_2H_5)_3SbO$

pag. 60. 28) DÜNHAUPT, GMELIN, Suppl. I., pag. 513—516. 29) STRECKER, GMELIN, Suppl. I., pag. 515, 516. 30) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 563. 31) CHAPMAN, Ann. 139, pag. 128. 32) BUCKTON, GMELIN, Suppl. I., pag. 512. 33) HARTWIG, Ann. 176, pag. 276, 264. 34) HANSEN, Ber. 3, pag. 10. 35) BREED, GMELIN, Suppl. I., pag. 480—482. 36) DÜNHAUPT, GMELIN, Suppl. I., pag. 480—482. 37) FRANKLAND, GMELIN, Suppl. I., pag. 482—486. 38) RIETH u. BEILSTEIN, GMELIN, Suppl. I., pag. 482—484. 39) PEBAL, GMELIN, Suppl. I., pag. 482—485. 40) RATHKE, Ann. 152, pag. 220. 41) LADENBURG, Ann. 173, pag. 147. 42) GRABOWSKI, Ann. 138, pag. 165. 43) FRANKLAND, Jahresber. 1857, pag. 418. 44) WISCHIN, Ann. 139, pag. 364. 45) ZUCKSCHWERDT, Ann. 174, pag. 304, Ber. 7, pag. 291. 46) LÖWIG, GMELIN, Suppl. I., pag. 486—508. 47) FRANKLAND, GMELIN, Suppl. I., pag. 486—495. 48) CAHOURS u. RICHE, GMELIN, Suppl. I., pag. 487—495. 49) CAHOURS, GMELIN, Suppl. I., pag. 486—503. 50) LADENBURG, Ber. 3, pag. 647; 4, pag. 19. 51) LADENBURG, Ann. Suppl. 8, pag. 65. 52) STRECKER, Ann. 123, pag. 365. 53) KULMITZ, GMELIN, Suppl. I., pag. 495—502. 54) BUCKTON, GMELIN, Suppl. I., pag. 493. 55) MORGUNOFF, Ann. 144, pag. 157. 56) FRANKLAND, GMELIN, Suppl. I., pag. 449—452.

(10). $(C_2H_5)_3SbJ_2$, farblose, in Wasser lösliche Nadeln, Schmp. 70·5, sublimiren leicht und zersetzen sich über 100° (3). $(C_2H_5)_3SbJ_2 \cdot (C_2H_5)_3SbO$ (10) (11), octaëdrische Krystalle. $(C_2H_5)_3SbS$, entsteht durch Vereinigung von Antimontriäthyl und Schwefel (3), oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Oxyd (10). Silberglänzende bei 100° schmelzende Krystalle. $(C_2H_5)_2Sb \cdot Sb_2S_3$, gelbes Pulver (4). $(C_2H_5)_3SbSe$ (3).

Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO$. Zur Darstellung zersetzt man das Sulfat (s. u.) mit Baryt (3), oder das Jodür mit frisch gefälltem Silberoxyd (10), in welchem Falle das in Lösung verbleibende Silber durch vorsichtigen Zusatz von Jodwasserstoff abgeschieden werden muss. Die wässrige Lösung wird im Vacuum verdunstet.

Es bildet sich ferner aus Antimontriäthyl bei langsamer Oxydation zum Theil als antimonigsaures Salz, oder durch Einwirkung von Quecksilberoxyd und Wasser (3). Farbloses, dickflüssiges Liquidum, welches sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol löst. Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff lassen das Chlorür, Bromür, Jodür des Antimontriäthyls entstehen, Schwefelwasserstoff das Sulfür. Durch die wässrige Lösung des Triäthylantimonoxyds werden viele Metallsalze gefällt. Thonerde, Zinkoxyd lösen sich dabei in einem Ueberschuss wieder auf (10). Mit Säuren entstehen salzartige, meist lösliche Verbindungen.

Salze: $(C_2H_5)_3Sb \cdot (NO_3)_2$ Prismen (3). $(C_2H_5)_3Sb \cdot OH \cdot NO_3$, krystallinisch (10). $(C_2H_5)_3Sb \cdot SO_4$, weisse, bei 100° schmelzende Krystalle (3). $(C_2H_5)_3SbO \cdot Sb_2O_3$, antimonigsaures Triäthylantimonoxyd. Entsteht bei der langsamen Oxydation des Antimontriäthyls (3) (4); weisses, amorphes Pulver.

Antimontetraäthyloxydhydrat, $(C_2H_5)_4SbOH$. Diese, den Ammonium- und Phosphoniumbasen analog constituirte Verbindung wird dargestellt durch Zerlegung des entsprechenden Jodürs (s. u.) mit feuchtem Silberoxyd (5). Farbloses, dickflüssiges, alkalisch reagirendes Oel; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Es verdrängt Ammoniak aus seinen Salzen, fällt viele Metalloxyde aus ihren Salzlösungen und löst, im Ueberschuss angewandt, das gefällte Zinkoxyd oder Thonerde wieder auf.

Salze: $(C_2H_5)_4SbCl$, leicht lösliche, zerfliessliche Nadeln. $[(C_2H_5)_4SbCl]_2PtCl_4$, gelbe Krystalle (9). $[(C_2H_5)_4SbCl]_2 \cdot 3HgCl_2$, weisse Krystallblätter. $[(C_2H_5)_4SbCl]_4 \cdot 3HgCl_2$, weisses Pulver. Die letztgenannten beiden Doppelsalze sind in Wasser schwer löslich. $(C_2H_5)_4SbBr + xH_2O$, weisse, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. $(C_2H_5)_4SbJ$, entsteht durch Vereinigung von Antimontriäthyl und Jodäthyl beim Erhitzen auf 100°; unter Wasser erfolgt die Verbindung auch bei gewöhnlicher Temperatur. Sechsseitige Säulen oder Nadeln, welche in Wasser, Weingeist löslich, schwer löslich in Aether sind. $[(C_2H_5)_4SbJ]_2 \cdot 3HgJ_2$, sechsseitige Säulen, welche bei 70° schmelzen; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. $[(C_2H_5)_4SbJ]_4 . 3HgJ_2$, weisse Säulen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. $(C_2H_5)_4SbJ_3$, ein Trijodid; bildet grüne, metallglänzende Krystalle (12). $(C_2H_5)_4SbNO_3$, farblose, zerfliessliche Nadeln. $[(C_2H_5)_4Sb]_2SO_4$, harte, sehr zerfliessliche Säulen.

$(C_2H_5)_3CH_3SbJ$ (13); daraus wurde mit Silberoxyd auch die Base $(C_2H_5)_3CH_3SbOH$ als dickes, in Wasser leicht lösliches Oel erhalten. $(C_2H_5)_3CH_3SbCl$, Nadeln. $[(C_2H_5)_3CH_3SbJ]_2$ $3HgJ_2$, Nadeln. $(C_2H_5)_3CH_3SbJ \cdot HgJ_2$, rhomb. Tafeln. $[(C_2H_5)_3CH_3 \cdot Sb]_2SO_4$, zerfliesslich.

Berylliumäthyl, $Be(C_2H_5)_2$, bildet sich beim Erhitzen von Quecksilberäthyl mit Beryllium im zugeschmolzenen Rohr auf 130° (14). Farblose, an der Luft rauchende, beim Erwärmen sich entzündende Flüssigkeit. Siedep. 185—188°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Bleiäthylverbindungen.

Bleitriäthyl, $Pb_2(C_2H_5)_6$, wird dargestellt durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung, bereitet aus 3 Th. Blei und 1 Th. Natrium. Man vermengt die Legirung mit Sand, durchfeuchtet mit Jodäthyl bei vorgelegtem Kühlapparat, um die durch Selbsterwärmung eintretende Verflüchtigung des letzteren zu verhüten. Dann destillirt man das Jodäthyl ab, extrahirt

den Rückstand mit Aether. Dieser wird nach Zusatz von etwas Wasser überdestillirt, wobei sich das Bleitriäthyl im Rückstande ausscheidet (15) (16).

Dünnflüssiges, gelbliches Oel, spec. Gew. 1·471 bei 10°. Nicht unzersetzt destillirbar. In Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich. Zersetzt sich am Licht, auch beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Blei. Es verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Jod und reducirt Silbersalze unter Abscheidung von Silber.

Bleitriäthylchlorür, $Pb(C_2H_5)_3Cl$, lange, glänzende Nadeln, welche beim Erhitzen verpuffen. Leicht in Weingeist und Aether löslich (15).

$[Pb(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$, kupferrothe Krystalle (16). $Pb(C_2H_5)_3Cl \cdot HgCl_2$, weisse, glänzende Schuppen (16). $Pb(C_2H_5)_3Br$, lange Nadeln (15).

Bleitriäthyloxydhydrat, $Pb(C_2H_5)_3OH$, entsteht durch Schütteln des Jodürs (erhalten durch Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Bleitriäthyl, so lange Entfärbung stattfindet) in Aether mit frisch gefälltem Silberoxyd (16).

Es bildet sich auch beim Destilliren des Chlorürs mit Kalihydrat (18). Farblose, ölige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Dämpfe reizen zum Niesen. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Es ist eine starke Base, schmeckt ätzend, verdrängt Ammoniak aus seinen Salzen, bläut Lakmus, verseift Fette, fällt viele Metalloxyde, löst Thonerde und Zinkoxyd im Ueberschuss wieder auf.

Salze: (15) (16). $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$, kleine, harte, glänzende, in Wasser unlösliche Krystalle. $Pb(C_2H_5)_3 \cdot NO_3$, dickes, allmählich krystallinisch erstarrendes, in Weingeist und Aether lösliches Oel. $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$, grosse, harte, glänzende, in Wasser fast unlösliche Octaëder. $Pb(C_2H_5)_3H_2PO_4$, sternförmig gruppirte, in Wasser lösliche Krystalle.

Bleiteträthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, entsteht unter Abscheidung von metallischem Blei durch Einwirkung von Chlorblei auf Zinkäthyl (17) (19). Flüssigkeit von 1·62 spec. Gew.; siedet bei vermindertem Druck (190 Millim.) bei 152°; bei 200° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser; brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme. Jod liefert Bleitriäthyljodür, conc. Salzsäure Aethan und Bleitriäthylchlorür.

Cadmiumäthyl, $Cd(C_2H_5)_2$? entsteht bei Einwirkung von Cadmium auf Jodäthyl. Wurde noch nicht rein erhalten (20) (21).

Kaliumäthyl, KC_2H_5, entsteht wie Natriumäthyl (s. d.) bei Einwirkung des Alkalimetalls auf Zink- oder Quecksilberäthyl (2). Noch nicht in reinem Zustand isolirt.

Magnesiumäthyl, $Mg(C_2H_5)_2$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf Magnesiumfeile erhalten. Farblose, sehr flüchtige, lauchartig riechende Flüssigkeit. Entzündet sich an der Luft und wird durch Wasser heftig zersetzt (22).

Natriumäthyl, NaC_2H_5, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf Zinkäthyl (23). Im freien Zustand nicht bekannt. Bei Anwendung von Zinkäthyl scheidet sich die Doppelverbindung $NaC_2H_5 \cdot Zn(C_2H_5)_2$ in rhombischen, bei 27° schmelzenden Tafeln aus. Es oxydirt sich leicht und wird durch Wasser energisch zersetzt. Beim Destilliren wird die Verbindung unter Abscheidung von Natrium zerstört. Mit Kohlensäure entsteht propionsaures Natrium (23); Kohlenoxyd wirkt auf die Doppelverbindung unter Bildung von Propion, $CO(C_2H_5)_2$ (24).

Quecksilberäthylverbindungen.

Quecksilberäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$. Zur Darstellung behandelt man ein Gemenge von 10 Th. Jodäthyl (26) [oder Bromäthyl (31)] und 1 Th. essigsaures Aethyl (dessen Function noch nicht aufgeklärt ist) mit Natriumamalgam. Das Produkt wird dann durch Waschen mit Wasser und Rectificiren gereinigt.

Entsteht auch bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorid (32). Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit von 2·444 spec. Gew.; Siedep. 158°. Es ist unlöslich in Wasser, brennt mit leuchtender Flamme, entzündet sich im Chlorgas. Das Arbeiten mit diesem Körper erfordert wegen der Giftigkeit der Dämpfe grosse Vorsicht. Conc. Salzsäure oder Schwefelsäure liefern unter Entwicklung von Aethan die Salze der Monäthylbase (s. u.). Jod und Brom erzeugen unter Freiwerden von Jod, resp. Bromäthyl das Jodid und Bromid derselben Base. Bei Einwirkung von Natrium, Kalium, Zink, Cadmium, Wismuth tritt in der Wärme eine Substitution des Quecksilbers durch diese Metalle ein unter Bildung der betr. Metalläthyle, während Eisen, Kupfer, Silber, Gold das Quecksilberäthyl bei 150° zwar zersetzen, jedoch ohne neue Metalläthyle zu bilden (26).

Quecksilberäthyloxydhydrat, C_2H_5HgOH, entsteht durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das entsprechende Jodür oder Chlorür (28). Farbloses, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Oel von basischen Eigenschaften. Es bläut Lakmus, verdrängt Ammoniak aus seinen Salzen und fällt Metalloxyde.

Salze: Quecksilberäthylchlorür, C_2H_5HgCl (29) (27). Von Interesse ist seine Bildung durch Wechselwirkung zwischen Quecksilberäthyl und Quecksilberchlorid (27). Schöne silberweisse irisirende Blättchen, die unlöslich in Wasser sind, aus siedendem Alkohol krystallisiren. Sublimirt schon bei mässiger Wärme; spec. Gew. 3·461 (30). Quecksilberäthylbromür, C_2H_5HgBr, silberglänzende Blättchen (28). Quecksilberäthyljodür, C_2H_5HgJ, farblose, irisirende Blättchen, welche schon bei 100° sublimiren. Im direkten Sonnenlicht zersetzt es sich unter Ausscheidung von Quecksilberjodid. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether (28) (29). Sulfür, $(C_2H_5Hg)_2S$, weisse, pulvrige Substanz, die aus Weingeist und Aether krystallisirt. Löslich auch in Schwefelammonium (28). Nitrat, $C_2H_5HgNO_3$, wasserhelle Prismen (28) (29). Sulfat, $(C_2H_5Hg)_2SO_4$, silberglänzende Blättchen (28).

Thalliumäthylverbindungen.

Thalliumdiäthylhydroxyd, $(C_2H_5)_2TlOH$, wird erhalten durch Einwirkung von Baryumhydroxyd auf das Sulfat (s. d.) (33). Weisse, haarförmige, seideglänzende Nadeln, welche sich leichter in kaltem, als in heissem Wasser lösen. Es zeigt alkalische Reaction, absorbirt aber keine Kohlensäure. Auf 150° kann es ohne Veränderung erhitzt werden, bei 211° tritt explosionsartige Zersetzung ein.

Salze: Thalliumdiäthylchlorür, $(C_2H_5)_2TlCl$, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Thalliumchlorid in ätherischer Lösung (34) (33). Krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in atlasglänzenden Schuppen, welche bei 190° unverändert bleiben. Bei stärkerem Erhitzen zersetzen sie sich mit Explosion (34). Es bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Verbindungen.

Jodür, $(C_2H_5)_2TlJ$, weisse, in Wasser schwer lösliche Blättchen, die sich am Licht zersetzen, bei 195° explodiren (33).

Nitrat, $(C_2H_5)_2Tl \cdot NO_3$, kleine weisse, in Wasser mässig lösliche Krystalle (33) (34).

Sulfat, $[(C_2H_5)_2Tl]_2SO_4$, entsteht durch Wechselwirkung zwischen dem Chlorür und Silbersulfat. Bei 205° verpuffende Nadeln; in Wasser leicht löslich.

Phosphat, $[(C_2H_5)_2Tl]_3PO_4$, bildet bei 189° verpuffende, in viel Wasser lösliche Nadeln (33).

Wismuthäthylverbindungen.

Wismuthtriäthyl, $Bi(C_2H_5)_3$, wird dargestellt, indem man eine Legirung von Wismuth und Kalium, welche durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Wismuth mit 4 Th. Kaliumtartrat bereitet wurde, mit Jodäthyl behandelt. Das Produkt wird mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Chlorcalcium getrocknet (35).

Farbloses, bewegliches, unangenehm riechendes Oel, von 1·82 spec. Gew.

Siedet bei 50—60° unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf 150° erfolgt starke Explosion. An der Luft raucht es und entflammt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich. Die alkoholische Lösung scheidet an der Luft Wismuthhydroxyd aus (36). Mit Chlor, Brom, Jod vereinigt es sich zu unbeständigen Verbindungen (36).

Schwefelwasserstoff, auf eine Lösung von Wismuthtriäthyl in Salpetersäure einwirkend, lässt einen gelben, in Wasser unlöslichen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag entstehen von der Zusammensetzung: $Bi(C_2H_5)_2S \cdot Bi_2S_3$ (36).

Wismuthäthylchlorid, $C_2H_5 \cdot BiCl_2$, krystallisirt, wenn man warme alkoholische Lösungen von Wismuthtriäthyl und Quecksilberchlorid langsam vermischt, beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen (36).

Jodid, $C_2H_5 \cdot BiJ_2$, goldgelbe, sechsseitige Blättchen (36).

Wismuthäthyloxyd, C_2H_5BiO, bildet sich beim Behandeln des Jodids mit Kalihydrat in weingeistiger Lösung (36). Gelbes, amorphes, selbstentzündliches Pulver. Mit Säuren liefert es unbeständige, leicht basisch werdende Salze.

Nitrat, $C_2H_5Bi(NO_3)_2$, strahlig krystallinische Masse, die sich schon bei 40° unter Verpuffung zersetzt; setzt in wässriger Lösung bald ein weisses Pulver ab (36).

Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, bildet sich bei Einwirkung von Jodäthyl auf Zink (37), oder auf Zinknatrium (38), oder von Quecksilberäthyl auf Zink (37).

Zur Darstellung behandelt man Zink, das man durch Schwefelsäure stark angeätzt hat (39), mit Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, den man zweckmässig durch ein 40 Centim. tief in Quecksilber tauchendes Rohr abschliesst (41). Man kann auch von vornherein $\frac{1}{16}$ Th. Zinknatrium zusetzen (38) oder die Reaction durch Zusatz von etwas Zinkäthyl (40) einleiten. Das Produkt der Reaction wird im Kohlensäurestrom rectificirt und das bei 118° Uebergehende aufgefangen.

Zinkäthyl ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedep. 118°. Spec. Gew. 1·182 bei 18°. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt mit glänzender blauer Flamme. Wasser zersetzt es heftig in Zinkoxyd und Aethan. Alkohol erzeugt Zinkalkoholat und Aethan. Eine ätherische Lösung der Luft ausgesetzt, liefert durch Oxydation Zinkäthyloxyd, $Zn(C_2H_5)_2O$, neben Zinkalkoholat, $Zn(C_2H_5O)_2$. Mit Schwefel in ätherischer Lösung entsteht das Sulfid, $Zn(C_2H_5S)_2$. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich direkt zu $Zn(C_2H_5)_2CS_2$ (42). Im Chlorgas entzündet sich Zinkäthyl und verbrennt unter Abscheidung von Russ und Chlorzink. Jod und Brom wirken bei vorsichtigem Zusatz zu gekühltem Zinkäthyl heftig unter Bildung von Brom-, resp. Jodäthyl ein (37). Phosphor-, Arsen-, Antimontrichlorid liefern bei Einwirkung auf Zinkäthyl Triäthylphosphin, -Arsin, -Stibin (s. diese Verb.). Trockenes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl geleitet, erzeugt unlösliches amorphes Zinkamid, $Zn(NH_2)_2$. In ähnlicher Weise erzeugen Mono- und Diäthylamin die Amide, resp. $Zn(NHC_2H_5)_2$ und $Zn[N(C_2H_5)_2]_2$ (43). Schwefelsäure oder Schwefligsäureanhydrid lassen mit Zinkäthyl das Zinksalz der äthylschwefligen Säure entstehen $(C_2H_5O \cdot SO_2)_2Zn + H_2O$ (44) (45). Stickoxyd wird beim Einleiten in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl absorbirt unter Bildung eines Zinksalzes $(C_2H_5)_2Zn(NO)_2$ (56) [oder $(C_2H_5)_2Zn(NO)_2 + H_2O$ (45)], welches in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen auftritt. Dieses wird durch Wasser in ein basisches Salz, $C_2H_5 \cdot OH \cdot Zn(NO)_2$, verwandelt, welches beim Behandeln mit Kohlensäure unter Abscheidung von kohlensaurem Zink das neue Salz: $(C_2H_5)_2Zn(NO)_4$, in weissen krystallinischen Massen oder Nadeln liefert (56). Letzteres Salz wurde auch in das Calcium-, Baryum-, Magnesium-, Natrium-, Silber- und Kupfersalz übergeführt (56). Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure

$(C_2H_5)_2(NO)_4H_2$, resp. $C_2H_5(NO)_2H$, welche als Dinitroäthylsäure bezeichnet wurde, ist noch nicht im reinen Zustand erhalten worden, da ihre wässrige Lösung sich sehr leicht unter Entwicklung von Gasen (Aethylen, Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd) zersetzt (56). Das Zinksalz liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam neben Ammoniak auch Aethylamin (45).

Das Zinkäthyl ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Synthese organischer Verbindungen, worüber das Nähere bei den betr. Verbindungen selbst zu ersehen ist.

Zinnäthylverbindungen.

Zinndiäthyl, $Sn(C_2H_5)_2$, bildet sich und wird dargestellt durch Behandlung von Zinnnatrium (1 Th. Natrium und 4—6 Th. Zinn) mit Jodäthyl (46).

Es entsteht auch durch Reduction von Zinnäthyloxydsalzen (s. u.) durch Zink (47). Farbloses dickes Oel; spec. Gew. = 1·558 bei 15°. Siedet bei 150° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. Es oxydirt sich rasch an der Luft und vereinigt sich direkt mit Chlor, Brom, Jod.

Zinndiäthyloxyd, $Sn(C_2H_5)_2O$, bildet sich durch Oxydation einer ätherischen Lösung von Zinndiäthyl an der Luft (46) oder durch Zersetzung des Jodürs (s. u.) mit kochendem Wasser, Kali oder Ammoniak (47) (48). Amorphes, dem Zinnoxyd ähnliches, in Wasser, Alkohol, Aether unlösliches, jedoch in Säuren lösliches Pulver. Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft.

Salze: Zinndiäthylchlorür, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$. In Wasser, Weingeist, Aether lösliche Nadeln; Schmp. 85°; siedet unzersetzt bei 220° (46) (47) (49((50).

Oxychlorid, $Sn(C_2H_5)_2OH·Cl$, Blättchen (52).

Zinndiäthylbromür, $Sn(C_2H_5)_2Br_2$, weisse, leicht schmelzbare Nadeln; Siedep. 232—233°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether (46) (47) (49).

Zinndiäthyljodür, $Sn(C_2H_5)_2J_2$, Nadeln, welche bei 42° schmelzen; Siedep. 245—246°. Schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether löslich (46) (47) (48) (49).

Zinndiäthylfluorür, $Sn(C_2H_5)_2Fl_2$, Prismen (49).

Nitrat, $Sn(C_2H_5)_2(NO_3)_2$, Prismen (46) (49).

Sulfat, $Sn(C_2H_5)_2·SO_4$, Blättchen (46) (48) (49).

Zinntriäthyl, $Sn_2(C_2H_5)_6$, wird dargestellt, indem man Zinntriäthyljodür mit Natrium destillirt. Das Destillat wird unter vermindertem Druck rectificirt (51).

Entsteht auch aus Jodäthyl und Zinnnatrium (49), bei trockner Destillation mehrerer Zinndiäthyloxydsalze (49). Farblose Flüssigkeit von penetrantem Geruch; siedet bei 265—270° unter Zersetzung; spec. Gew. = 1·4115 bei 0° (51). Giebt mit Jod Zinntriäthyljodür (s. unten), mit Chlor dagegen Diäthylchlorür neben Chloräthyl. Silberlösungen werden durch die Verbindung reducirt. Zinnchlorid erzeugt Zinntriäthylchlorür.

Zinntriäthyloxydhydrat, $Sn(C_2H_5)_3OH$, entsteht durch Zerlegen des Sulfats (s. unten) mit Aetzbaryt (46), oder beim Destilliren des Jodürs resp. Chlorürs mit Kalihydrat (49) und wurde auch bei der Zersetzung von Zinntriäthyläthylat mit Wasser erhalten (51). Farblose, glänzende Prismen, welche bei 43° (51) schmelzen; Siedep. 272°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether löslich. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Bei längerem Erhitzen auf die Siedetemperatur geht das Oxydhydrat durch Wasserverlust in das

Oxyd, $Sn(C_2H_5)_3O$, über; ein farbloses Oel, welches mit Wasser wieder das Oxydhydrat zurückbildet (49). Dasselbe Oxyd entsteht auch bei der Oxydation von Triäthylzinn durch trockene Luft (53).

Salze: Zinntriäthylchlorür, $(C_2H_5)_3SnCl$, farbloses Oel; spec. Gew. 1·428 bei 8° Siedep. 208—210°; erstarrt bei 0° (53) (49) (50).

Bromür, $(C_2H_5)_3SnBr$, stechend riechende Flüssigkeit; spec. Gew. 1·630. Siedep. 222—224° (53) (49) (46).

Zinntriäthyljodür, $(C_2H_5)_3SnJ$, bildet das Hauptprodukt der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (mit 14$\frac{8}{8}$ Natrium) (51) (46) (49). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; Siedep. 231° (51). spec. Gew. 1·833 bei 22° (49); vereinigt sich mit Ammoniak zu $Sn(C_2H_5)_3J·2NH_3$.

Sulfür, $[Sn(C_2H_5)_3]_2S$, ölartig (53).

Nitrat, $(C_2H_5)_3Sn·NO_3$, schwer krystallisirender Syrup (53) (46) (49).

Carbonat, $[(C_2H_5)_3Sn]_2CO_3$, Prismen (53).

Sulfat, $[(C_2H_5)_3Sn]_2SO_4$, glänzende Prismen (49).

Phosphat, $(C_2H_5)_3SnH_2PO_4$, glänzende Nadeln (53).

Zinntriäthyläthylat, $(C_2H_5)_3SnOC_2H_5$, entsteht beim allmählichen Erwärmen von Zinntriäthyljodür mit alkoholfreiem Natriumäthylat bis auf 200° (51).

Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·2634 bei 0°; Siedep. 190—192°. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Zinntriäthyloxydhydrat.

Zinntetraäthyl, $Sn(C_2H_5)_4$, wird dargestellt durch Behandlung von Zinndiäthyljodür mit Zinkäthyl (54) (47); entsteht auch bei der Destillation von Zinndiäthyl (49). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit; Siedep. 181°; spec. Gew. = 1·187 bei 23° (47); brennbar; unlöslich in Wasser. Natrium lässt es unverändert. Conc. Salzsäure giebt unter Entwicklung von Aethan: $(C_2H_5)_3SnCl$ (s. d.), Jod unter Bildung von Jodäthyl $(C_2H_5)_3SnJ$ (s. d.).

Gemischte Zinnäthylverbindungen.

Zinnmethyltriäthyl, $Sn(C_2H_5)_3(CH_3)$; Siedep. 162—163° (49).

Zinndimethyldiäthyl, $Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$; spec. Gew. 1·232 bei 19° (47) (55).

Zinnäthyltrimethyl, $SnC_2H_5(CH_3)_3$; Siedep. 125—128°; spec. Gew. 1·243 (49).

EMMERLING.

Affinität*). Einleitung.

Die Affinitätslehre hat die Aufgabe, die Ursachen für den beobachteten Verlauf der chemischen Reactionen, die beim Zusammenbringen von zwei oder mehr Körpern eintreten, aufzufinden. Sie muss diese Ursachen herleiten aus den zwischen den einzelnen Atomen oder Atomcomplexen wirkenden Kräften, sowie aus den inneren Bewegungen derselben. Sie hat vor allem Rechenschaft zu geben von dem zeitlichen Verlauf der Reactionen und die Mengenverhältnisse zu

*) 1) E. WIEDEMANN, WIED., Ann. 10, pag. 253; G. WIEDEMANN, WIED., Ann. 5, pag. 83. 2) GULDBERG und WAAGE, KOLBE, J. 20, 49—113. 3) VAN T'HOFF, Chem. Ber. X., pag. 669. 4) OSTWALD, KOLBE, J. 16, pag. 385, 18, pag. 328, 19, pag. 468. 5) THOMSON, Die sämmtlichen Abhandlungen sind zusammengestellt in »Thermochemische Untersuchungen. J. Barth 1882«. 6) MÜLLER-ERZBACH, Chem. Ber. 14, pag. 217, pag. 2212. 7) KRECKE, KOLBE, J. 3, pag. 286. 8) OSTWALD, POGG, Erg. 8, pag. 167, WIED., Ann. 2, pag. 429 u. 671. 9) OSTWALD, KOLBE, J. 25, pag. 1. 10) OSTWALD, KOLBE, J. 19, pag. 468. 11) JELLETT, Transactions Roy. Irish Academy 25, pag. 371. 12) BRÜCKE, Wien, Ber. 75. 14) A. MÜLLER, ERDMANN, J. 96, pag. 340, 100, pag. 204; POGG, Erg. 6. pag. 123. 14) H. SETTEGAST, WIED., Ann. 7, pag. 242. 15) G. WIEDEMANN, WIED., Ann. 5, pag. 45. 16) BUNSEN, LIEB., Ann. 85, pag. 137. 17) E. v. MEYER, KOLBE, J. 18, pag. 290. 18) HORSTMANN, Verh. d. Nat. Ver. zu Heidelberg. N. S. 1876 Heft 3, 1877 Heft 1, 1878 Heft 35, Chem. Ber. 12, pag. 64. 19) BÖTSCH. LIEB., Ann. 210, pag. 207. 20) BETTENDORF, Z. S. f. Chem. 66, pag. 641. 21) KAJANDER etc., Chem. Ber. 9, pag. 1646, 10, pag. 34, Bull. soc. chim. 34, pag. 325, Chem. Ber. 14, pag. 2053. 22) LUNGE, Chem. News 35, pag. 92. 23) BERTHELOT u. PEAN ST. GILES, Ann. Chim. (3) 65, pag. 385, 66, pag. 1, 68, pag. 225; VILLIERS, C. R. 90, pag. 1488, pag. 1563, 91, pag. 62 u. pag. 124. 24) MENTSCHUTKIN, Chem. Ber. 10, pag. 1728. 1898 11, pag. 1507, 11, pag. 2117 2148, LIEB. Ann. 195, pag. 334, 197, pag. 193, Chem. Ber. 13, pag. 1812, Chem. Ber. 14, pag. 2630, Ann. Chim. (5) 23, pag. 14, KOLBE, J. 24, pag. 49, 25, pag. 193.

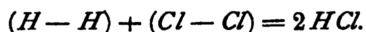
erklären, in denen etwa mehrere gleichzeitig sich bildende Körper auftreten und muss besonders die Ursachen aufsuchen, warum neben den Hauptreactionen noch Nebenreactionen verlaufen.

In den meisten Fällen ist sie freilich nicht weit über die Feststellung der zu ihrer Weiterentwicklung nöthigen experimentellen Grundlagen hinausgekommen.

Unter Affinität oder Verwandtschaft zweier Körper versteht man die grössere oder geringere Neigung derselben, sich mit einander zu verbinden, oder die Kraft, mit der dieselben in den Verbindungen an einander festgehalten werden.

Das absolute Maass für diese Kraft würde die Arbeit sein, welche man leisten muss, um die beiden Bestandtheile der Verbindung, welche die absolute Temperatur Null, d. h. keine innere Bewegung besitzt, bis in die Unendlichkeit zu entfernen; oder umgekehrt die Wärmemenge, welche frei wird, wenn die beiden Bestandtheile sich aus der Unendlichkeit einander nähern bis zu ihrer Vereinigung und zuletzt das ganze System auf die absolute Temperatur Null gebracht ist. Einen angenäherten Werth würde man indess in vielen Fällen schon erhalten, wenn man denselben Process bei gewöhnlicher Temperatur vornähme. Derartige Beobachtungen sind indess noch fast gar nicht angestellt, indem die thermochemischen Messungen weit complicirteren Processen (1) entsprechen, als man gewöhnlich denkt.

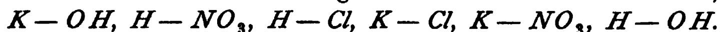
Für die Bildung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff gilt z. B. die Reactionsgleichung



$$(H - H) + (Cl - Cl) = 2\,HCl.$$

Der auftretenden Wärmeprocesse sind drei, einmal wird ein Atom H von einem Atom H getrennt, ferner wird ebenso ein Atom Cl von einem Atom Cl getrennt und endlich verbindet sich zweimal 1 Atom Cl mit einem Atom H. Den beiden ersten Processen entspricht eine Wärmebindung, dem letzteren eine Wärmeentwicklung, und nur ihre Differenz können wir messen.

Oder wenn wir etwa Kalihydrat mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zusammen bringen, so treten ausser dem Einfluss des Lösungsmittels noch wenigstens 6 sich unter einander ausgleichende Verwandtschaften auf, nämlich



$$K - OH,\ H - NO_3,\ H - Cl,\ K - Cl,\ K - NO_3,\ H - OH.$$

Dagegen sind eine grosse Anzahl Messungen angestellt worden über die relative Affinität verschiedener Stoffe, so z. B. welche Stoffe durch andere aus einer Verbindung abgeschieden werden, in welcher Weise sich eine gelöste Base zwischen zwei Säuren vertheilt, die gleichzeitig zu derselben gesetzt sind.

Diese relative Affinität ist indess ebenfalls eine äusserst complicirte Grösse und hängt von den verschiedensten Umständen ab, so 1. von der Masse der aufeinander wirkenden Stoffe, ausgedrückt durch die Zahl der zusammengebrachten Aequivalente, 2. von der Temperatur, 3. von dem Druck, 4. von den physikalischen Eigenschaften der entstehenden Stoffe, 5. von beigemengten indifferenten Stoffen etwa dem Lösungsmittel, 6. von sogenawirnnten Contactkungen.

Um die bei den Affinitätserscheinungen wesentlich zu berücksichtigenden Momente kennen zu lernen, betrachten wir ein einfaches Beispiel (2). Zwei Körper AA, BB, wo A und B den Atomen zweier Elemente entsprechen, werden unter solchen Bedingungen zusammengebracht, dass eine Umsetzung zu AB eintritt.

Die sämmtlichen Moleküle von AA und BB befinden sich aber nicht in einem gleichen Zustand. Bei einzelnen ist der Zusammenhang ihrer Atome in Folge der Wärmebewegung bereits wesentlich gelockert, bei andern noch nicht. Beim Zusammenstoss genügt bei einer Anzahl der Moleküle AA mit solchen BB

daher die Anziehung von *A* gegen *B* um die Summe der Anziehungen von *A* gegen *A* und *B* gegen *B* zu überwinden. Diese setzen sich zu der Verbindung *AB* um; von den übrig bleibenden kommt mit der Zeit wieder ein Bruchtheil in den zur Umsetzung erforderlichen Zustand, bis zuletzt alle Moleküle *AA* und *BB* sich in solche der Verbindung *AB* umgesetzt haben. Ein derartiger eindeutiger Endzustand wird in vielen Fällen erreicht und zwar stets dann, wenn unter den betreffenden Umständen die Verbindung *AB* sehr stabil ist. Oft aber ist der Zusammenhang zwischen *A* und *B* ein lockerer, und beim Zusammenstoss zweier solcher Moleküle kann die Anziehung der beiden *A* und der beiden *B* gegeneinander die von *B* gegen *A* überwiegen, so dass eine Rückbildung, eine inverse Reaction stattfindet. Ein Gleichgewichtszustand tritt dann ein, wenn die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Moleküle *AB* gleich der der zersetzten ist. Als Geschwindigkeit einer Reaction bezeichnet man die in der Zeiteinheit bei der Umsetzung gebildete Menge Substanz, als Grenze der Reaction oder als Grenze schlechthin die nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes gebildete Menge; dabei wird diejenige, die bei der vollständigen Umsetzung der vorhandenen Körper *A* und *B* gebildet werden könnte gleich 1 oder 100 gesetzt.

Die Grenze wird demnach erreicht, wenn die Geschwindigkeiten der direkten und der inversen Reaction gleich sind.

Wie bei der Betrachtung der Körper *AA* und *BB* gestalten sich die Verhältnisse, wenn ein Körper *AB* und ein zweiter *CC* gegeben ist und *A* sowohl von *B* als von *C* beeinflusst wird (dabei können *A*, *B* und *C* Atome oder Atomcomplexe darstellen). Es werden sich die beiden Körper *AC* und *AB* bilden, bis ein gewisses Grenzverhältniss erreicht ist. Hierher gehört auch der Fall der sogenannten Dissociation, wo ein Körper *AB* in seine Bestandtheile *A* und *B* zerfällt und der Gleichgewichtszustand von ihren Wechselwirkungen abhängt. Trifft ein Körper *AB* mit einem anderen *CD* zusammen und sind *A*, *B*, *C*, *D* so beschaffen, dass Verbindungen *AD* und *BC* entstehen können, wie bei den Processen der doppelten Wahlverwandtschaft, so lassen sich ähnliche Betrachtungen anstellen.

Unmittelbar folgt hieraus der von Berthollet so stark betonte Einfluss der Löslichkeits- und Cohäsionsverhältnisse auf die doppelten Umsetzungen. Ist einer der beim Zusammentreffen zweier Flüssigkeiten, etwa zweier Salzlösungen sich bildenden Körper *AB* und *BC* etwa *BC* fest (unlöslich), so verschwindet die im Beginn der Reaction von ihm gebildete Menge aus der Reaction. Die inneren Bewegungen des Moleküls im festen Körper sind eben im Allgemeinen zu klein, um zu einer wesentlichen Lockerung des Atomgefüges Anlass zu geben, auch ist die Zahl der Angriffspunkte eine weit kleinere als bei den Flüssigkeiten; es kann daher aus *BC* nicht so schnell wieder durch Umsetzung mit *AD* eine Rückbildung zu *AB* und *CD* stattfinden, und es tritt so mit der Zeit eher eine fast vollständige Umsetzung ein.

Ist der Körper *BC* schwer löslich, so kann sich nur an einem kleinen Theil der Moleküle eine inverse Reaction abspielen. Die Geschwindigkeit der inversen Reaction $AD + BC$ ist daher viel kleiner als die von $AB + CD$, und die Umsetzung ist weit vollständiger, als wenn beide leicht löslich sind.

Dasselbe gilt nur in noch erhöhtem Maasse, wenn der eine gebildete Körper ein entweichendes Gas ist.

Die obigen Betrachtungen lassen sich in mathematische Form kleiden.

Um die einzelnen bei einer Reaction auftretenden Phänomene zu verfolgen,

hat man ein System von 4 Körpern $ABCD$ zu betrachten. Man nimmt an, dass A auf B und D, C auf B und D, nicht aber B auf D, und A auf C wirke. Weiter nimmt man an, dass die in jeder Zeiteinheit gebildete Menge Substanz proportional sei der in der Volumeneinheit enthaltenen Zahl von Molekülen (entsprechend den Aequivalentgewichten), der sogen. activen Masse der aufeinander wirkenden Körper, und ferner einem Faktor k. Derselbe hängt von dem Procentsatz ab, nach dem die einzelnen Atomgruppen sich in einem zur Umsetzung geeigneten Zustand befinden.

Sind z. B. p, q, p_1, q_1 die Zahl der Aequivalente von A, B, C, D in der Volumeneinheit, die sogen. active Masse, so tritt Gleichgewicht ein, sobald

$$kpq_1 = k_1 p_1 q \quad \text{oder} \quad k\frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}.$$

k und k_1 sind dabei die der Reaction $AB + CD = AD + BC$ und der inversen Reaction $AD + BC = AB + CD$ entsprechenden Faktoren.

Sind z. B. am Anfang der Reaction P, Q, P_1, Q_1 Aequivalente von lauter löslichen Körpern A, B, C, D vorhanden und sind zu irgend einer Zeit ξ Aequivalente von AD und BC gebildet, so ist

$$p = P - \xi, \quad q = Q + \xi, \quad p_1 = P_1 + \xi, \quad q_1 = Q_1 - \xi,$$

daraus folgt, wenn $\frac{k}{k_1} = x$,

$$\xi = \frac{x(P+Q) + P_1 + Q}{2(x-1)} \mp \sqrt{\left[\frac{x(P+Q_1) + P_1 + Q}{2(x-1)}\right]^2 + \frac{P_1 Q - xPQ_1}{x-1}}.$$

Ferner ist

$$\frac{k}{k_1} = x = \frac{p_1 q}{p q_1} = \frac{(P_1 + \xi)(Q + \xi)}{(P - \xi)(Q_1 - \xi)}.$$

Die zu dieser Formel führenden Betrachtungen haben VAN T'HOFF (3), OSTWALD (4) GULDBERG und WAAGE (2) verfolgt; letztere haben aus derselben auch noch für die Geschwindigkeit der Reaction für verschiedene Werthe von ξ eine Gleichung abgeleitet.

Die obige Gleichung giebt indess die beobachteten Thatsachen durchaus nicht wieder. In einzelnen Fällen steht sie in direktem Wiederspruch mit denselben und selbst da, wo eine Uebereinstimmung stattfindet, genügt dieselbe nicht um ihre Berechtigung zu beweisen. Es lässt sich die Theorie in zweierlei Art prüfen, entweder bestimmt man x aus einem Werthe von ξ und den entsprechenden von P, P_1, Q, Q_1, und prüft dann, ob bei verändertem P und Q_1 die berechneten Werthe ξ mit den beobachteten übereinstimmen, oder man berechnet aus den beobachteten P, Q, P_1, Q_1 und ξ die Werthe von x; ist die Theorie richtig, so muss x eine Constante sein. Dies ist aber nicht der Fall. Da indess schon kleine Fehler bei der Bestimmung von ξ beträchtliche Aenderungen von x hervorrufen, so kann man darin eben so wenig eine direkte Wiederlegung der Theorie sehen, als darin, dass man mit einem mittleren Werthe von x mit der Erfahrung übereinstimmende Werthe von ξ erhält, eine Stütze für dieselbe.

Die Prämissen der theoretischen Entwicklung sind auch im Allgemeinen nicht stichhaltig: es findet fast stets eine Wirkung von A auf C, und B auf D statt u. s. f. Nur bei den Dissociationserscheinungen liefert diese Theorie in Uebereinstimmung mit anderen Betrachtungen sich der Erfahrung vollkommen anschliessende Werthe, in allen andern ist sie vorläufig nur als erste Annäherung aufzufassen; doch hat die Bestimmung der Grösse $\frac{k}{k_1}$ in allen Fällen ein grosses Interesse, indem durch dieselbe der in jedem Fall eintretende Endzustand einfach definirt ist.

Statt lauter auflösliche Stoffe zu betrachten, kann auch einer (oder mehrere) derselben unlöslich sein, man wird ihm dann eine constante, active Masse beizulegen haben, deren Grösse nicht von seiner absoluten vorhandenen Menge bedingt ist, wohl aber, von der wenn auch noch so kleinen Löslichkeit in der umgebenden Flüssigkeit u. s. f.

Sind zwei auflösliche Stoffe A_1 und B_1, und zwei unauflösliche Stoffe A und B gegeben, so werden in der allgemeinen Gleichung

$$k\frac{p}{q} = k_1\frac{p_1}{q_1}$$

p und q einen unveränderlichen Werth behalten. Ihr Verhältniss können wir $= c$ setzen und finden

$$k_1\frac{p_1}{q_1} = ck,$$

oder

$$\frac{p_1}{q_1} = Constans.$$

Danach wäre das Verhältniss der Mengen der beiden auflöslichen Stoffe im Gleichgewichtszustande stets dasselbe.

Sind drei p, q, p_1 lösliche, und ein nicht löslicher Stoff, etwa q_1 gegeben, so wird ganz ebenso

$$c_1\frac{p}{q} = p_1.$$

Auch hier stehen die theoretischen Cosequenzen nicht mit der Erfahrung in Uebereinstimmung.

Wir wenden jetzt die obigen Sätze auf die Processe der chemischen Wahlverwandtschaft an.

Es seien vor der Reaction die Mengen P, Q, P', Q' von A, B, A', B' vorhanden und es mögen x Atome von A und B umgesetzt sein, dann ist

$$k(P - x)(Q - x) = k'(P' + x)(Q' + x).$$

Es seien A und A' Säuren, B und B' deren neutrale Salze, und wir wollen annehmen, dass zu Beginn der Reaction nur das neutrale Salz AB in einem Aequivalent und die Säure A' in einem Aequivalent vorhanden gewesen sei, dann ist ein Bruchtheil x von dem ersten Salze zersetzt, und von der zweiten Säure gebunden.

In unserem Falle ist $P = 1$, $Q = 1$, $P' = 0$, $Q' = 0$; und es wird

$$k(1 - x)(1 - x) = k'x^2$$

oder

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{(1 - x)^2} = \left(\frac{x}{1 - x}\right)^2.$$

Der relative Affinitätscoefficient ist daher gleich dem Quadrat des Theilungsverhältnisses der Basis zwischen den beiden Säuren, die Grösse $\frac{x}{1 - x}$ bezeichnet Thomsen (5) mit dem Namen der Avidität.

Ostwald geht in dieser Entwicklung noch einen Schritt weiter, er nimmt an, dass $k = \frac{1}{k_1}$ und sucht dies auch zu beweisen, dann wird

$$\frac{k}{k_1} = k^2 \quad \text{und} \quad k = \frac{x}{1 - x}.$$

Doch dürfte es zweckmässiger sein, die Grösse k, wie sie die Versuche direkt geben, beizubehalten, d. h. die Avidität. Wir könnten nun aber auch annehmen, dass durch die Avidität direkt das Verwandtschaftsverhältniss der beiden

Säuren zu der Base gegeben ist; setzt man dann die Verwandtschaft der einen Säure, etwa die der Salpetersäure, gleich 100, so wird die der Schwefelsäure = 50.

Ist allgemein die Avidität der Säure A zur Säure $B = x$, und die von Säure A zu Salpetersäure, für die die Affinität stets = 100, gleich y, so ist die Affinität der Säure $B = \frac{y}{x} 100$.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen besprechen wir kurz die Methoden bei denen es sich stets darum handelt, die Mengen x zu bestimmen, und geben dann die Hauptresultate an.

Methoden.

Soll die Verwandtschaft selbst bestimmt werden, so ermittelt man diejenigen Wärmemengen, die beim Zusammenbringen zweier Körper frei werden, so z. B. beim Verbrennen von Chlor und Wasserstoff; wenn nur ein Maass für die grössere oder kleinere Verwandtschaft gesucht wird, so untersucht man, ob ein Körper einen andern aus seinen Verbindungen verdrängt, oder vergleicht indirekt die Volumänderungen, die eintreten, wenn sich dasselbe Element nach einander mit verschiedenen verbindet (6) (s. Thermochemie).

Für mit einander verbrennende Gase lässt sich die Verwandtschaft in folgender Weise bestimmen. Man bringt etwa zu einem Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd eine solche Menge Sauerstoff, dass dieselbe nicht hinreicht, das Gemisch vollständig zu verbrennen; und bestimmt nach der Verpuffung das Verhältniss z des gebildeten Wasserdampfes zur Kohlensäure, welches eine Function des ursprünglichen Verhältnisses β des Wasserstoffes zum Kohlenoxyd ist.

Für die Ermittelung der Vorgänge bei der Wahlverwandtschaft sind die Methoden folgende:

Direkte Analyse der gebildeten Stoffe.
Bestimmung der Wärmephänomene.
Bestimmungen der Dichte.
Optische Methoden.
Magnetische.

Analytische Methode.

Bei der Anwendung von analytischen Methoden ermittelt man in bekannter Weise, etwa durch Filtriren, die Produkte der doppelten Umsetzungen. Dabei tritt aber meist der Uebelstand ein, dass von dem Moment der Umsetzung, die etwa bei erhöhter Temperatur stattfindet, bis zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur Veränderungen eintreten oder während der Analyse der Zustand des untersuchten Körpers sich noch ändert, die Zersetzung fortschteitet etc.

Auf analytischem Wege kann z. B. die Zersetzung verschieden concentrirter Eisenchloridlösungen bestimmt werden. KRECKE (7) benutzt dazu die Eigenschaft des colloïden, sich aus dem Eisenchlorid beim Erhitzen abscheidenden Eisenoxydes, durch Chlornatrium ausgefällt zu werden.

Aehnlich verfährt man bei der Untersuchung der Esterbildung, indem man in einem zugeschmolzenen Glasrohr eine bestimmte Menge Säure und Alkohol längere Zeit auf constanter Temperatur erhält, dann schnell auf gewöhnliche Temperatur abkühlt und die überschüssige Säure quantitativ bestimmt; es ist dies hier möglich, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Geschwindigkeit der Reaction eine äusserst kleine ist.

Thermochemische und specifische Gewichts-Methode.

Um die Anwendung der thermochemischen Methode sowie der specifischen Gewichtsmethode, soweit sie auf Wahlverwandtschaftsvorgänge Bezug haben zu

erläutern, betrachten wir den Fall, dass eine Basis mit zwei Säuren gleichzeitig in einer Lösung vorhanden ist.

Dies ist z. B. der Fall, wenn die Lösung eines Salzes mit einer Säure etwa eine Lösung von Natriumsulfat mit Salpetersäure oder eine von Natriumnitrat mit Schwefelsäure versetzt wird. Ist die Basis B, A die mit ihr verbundene, A' die zugesetzte Säure und werden x Aequivalente des Salzes zersetzt, so ist nach der Zersetzung die Zusammensetzung der Flüssigkeit

$$(1-x)(B \cdot A) + x(BA') + xA + (1-x)A'.$$

Die Umsetzungen sind folgende: Zersetzung von x Aeq. des Salzes BA; Bildung von x Aeq. des Salzes BA'; Reaction von x Aeq. der Säure A auf $(1-x)$ Aeq. des Salzes BA; Reaction von $(1-x)$ Aeq. der Säure A' auf x Aeq. des Salzes BA'; Reaction von x Aeq. der Säure A auf $(1-x)$ Aeq. der Säure A'.

Hierbei ist noch angenommen, dass auf das gebildete Salz der Säure A im Gleichgewichtszustand die Säure A' nicht mehr wirkt, dass also keine Salze mit zwei Säuren entstehen.

Zu bestimmen ist die Grösse x.

1. Thermische Methode.

Die aus obigen Reactionen resultirende Wärmetönung, d. h. die positive oder negative Wärmeentwicklung in Grammcalorien ist folgende:

$$(BA, A') = x[(B, A') - (B, A)] + [(1-x)BA, x\mathrm{A}] + [xBA', (1-x)A'] \\ + [(1-x)A', xA]$$

Die Grössen sind thermisch bestimmt. $BA' - BA$ ist die Differenz der Neutralisationswärme des Natrons mit Salpetersäure und Schwefelsäure, sie ist -2072, das dritte und vierte Glied sind ausnehmend klein, das zweite Glied lässt sich auch schreiben: $(1-x)\left(BA, \frac{x}{1-x}A\right)$, oder mit Worten, statt dass einmal die Säuremenge x auf die Salzmenge $1-x$ wirkt, wirken $1-x$ mal die Säurenmengen $\frac{x}{1-x}$ auf die Salzmengen 1. (Als Einheit ist stets das Aequivalent genommen.) Die ganze obige Gleichung reducirt sich, wenn wir als A Schwefelsäure, statt A' Salpetersäure, als Base Natron nehmen, auf

$$(Na_2SO_4Aq, N_2O_5Aq) = -x \cdot 4144 + (1-x)\left(Na_2SO_4Aq, \frac{x}{1-x}SO_4H_2Aq\right) \\ = -3504.$$

Zu letzterem Werth bestimmt sich die Wärmetönung der Gesammtreaction. Indem nun für verschiedene Mengen x das zweite Glied $\left(Na_2SO_4, \frac{x}{1-x}SO_3Aq\right)$ bestimmt worden ist, lässt sich der Werth von x finden, der am besten die obige Gleichung genügt, er ist im vorliegenden Falle $\frac{2}{3}$.

2. Methode der specifischen Gewichtsbestimmungen.

An Stelle der Wärmeentwicklungen treten hier die bei den einzelnen Reactionen auftretenden Aenderungen der specifischen Gewichte. Nur dass diese letzteren nicht selbst in Betracht kommen, sondern ihr Produkt mit den Aequivalentgewichten. Zu diesen Bestimmungen nimmt man etwa eine Lösung von 1 Aeq. Natron in 100 Cc. Wasser. Setzt man zu ihr 1, 2, 3 mal 100 Cc. einer 1 Aeq. Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit und bestimmt die specifischen Gewichte, so wird man Contractionen erhalten, die der Bildung von 1 Aeq., $\frac{1}{2}$ Aeq., $\frac{1}{3}$ Aeq. Natriumnitrat in der Volumeinheit entsprechen plus einem Ueberschuss von Salpetersäure. Multiplicirt man aber diese Contractionen mit dem Aequivalentgewicht,

so erhält man Grössen, die stets der Bildung von 1 Aeq. des Salzes entsprechen, bis auf unendlich Kleine höherer Ordnung bei den sehr verdünnten Lösungen.

Sowohl die thermische Methode wie die der specifischen Gewichtsbestimmung hängen nach ihrer Genauigkeit besonders von der Grösse der Differenz der beiden ersten Glieder auf der rechten Seite der Gleichung ab, je kleiner diese wird, um so ungenauer ist die Methode.

Für die specifischen Gewichtsbestimmungen kommt dieser Umstand um so mehr in Betracht, als diese weit schwieriger auszuführen sind als man gewöhnlich glaubt, und die Unterschiede der specifischen Gewichte überhaupt nicht sehr gross sind. Derartige, auf spec. Gewichtsbestimmungen beruhende Untersuchungen sind besonders von OSTWALD (8) ausgeführt worden.

Zur Vergleichung der durch thermochemische und specifische Gewichtsbestimmungen erhaltenen Resultate möge die folgende Zusammenstellung dienen, welche die Wärmetönungen und Contractionen bei Umsetzungen zwischen Natriumsulfat beim Zusatz von verschiedenen anderen Körpern enthält. Die Contractionen sind unter der Annahme gegeben, dass das spec. Gewicht des Wassers bei 20° = 100000 ist.

Reaction	$Na_2SO_4 + 2NaNO_3$	$Na_2SO_4 + 2NaCl$
Thermochemisches Resultat	— 4144	— 3898
Contraction	— 765	— 740

Reaction Na_2SO_4 +	$\frac{1}{4}SO_3A$	$\frac{1}{2}SO_4H_2$	SO_4H_2	$2SO_4H_2$	SO_4H_2	$\frac{1}{4}N_2O_5Aq$	$\frac{1}{2}N_2O_5Aq$
Thermisch	— 792	— 1262	— 1862	— 2352	— 2682	— 1616	— 2584
Contraction	— 129	— 213	— 320	— 398	— 452	— 294	— 472

	N_2O_5Aq	$2N_2O_5Aq$	$3N_2O_5Aq$
	— 3504	— 4052	— 4100
	— 658	— 748	— 787

Reaction $2N_2O_5$ +	Na_2SO_4	Na_2SO_4, SO_4H_2	$Na_2SO_4, 2SO_3Aq$	$Na_2SO_4, 3SO_4H_2$
Thermisch	— 4052	— 1956	— 1328	— 1040
Contraction	— 748	— 374	— 248	— 221

	$2NaNO_3$	N_2O_5Aq	SO_4H_2	$2SO_4H_2$
		— 78	+ 576	+ 758
		— 30	+ 110	+ 118

Reaction Na_2SO_4 +	HCl	2HCl	4HCl	8HCl	2NaCl + 2HCl	SO_4H_2	$2SO_4H_2$
Thermisch	— 2494	— 3364	— 3756	— 3834	— 64	+ 488	+ 672
Contraction	— 472	— 618	— 688	— 746	— 12	+ 126	+ 107

Will man Affinitätsbestimmungen für die Wechselwirkung zweier Neutralsalze (9) ausführen, so muss man dazu etwas andere thermische Methoden verwenden, da für ihre Lösungen fast durchweg der Satz gilt, dass die Summe der Aenderungen der physikalischen Constanten gleich Null ist. Man benutzt hier bei Betrachtung der Salze im festen Zustand die Lösungswärmen. Dazu lässt man die beiden Salze in der Schmelzhitze auf einander wirken, kühlt schnell ab und löst, wobei eine Wärmelösung W erzeugt wird. Es seien die Salze AB und $A'B'$, und es mögen sich x Aeq. $(A'B)$ und (AB') bilden. Sind l, l', λ, λ' die Lösungswärmen von (AB) $(A'B')$ (AB') $(A'B)$ und r und ρ die Wärmetönung bei der möglichen Einwirkung der Lösungen von (AB) auf $(A'B')$ und von (AB') auf $(A'B)$, so wird

$$x = \frac{W' - (l + l' + r)}{\lambda + \lambda' + \rho - (l + l' + r)} = \frac{W - L}{\Lambda - L}.$$

$L = l + l' + r$ und $\Lambda = \lambda + \lambda' + \rho$ sind die Lösungswärmen von $AB + A'B'$ und $AB' + A'B$.

Optische Methoden.

Die **Brechungsindices** n hat OSTWALD (10) zu seinen Untersuchungen verwandt und dabei im Ganzen und Grossen Resultate gefunden, die mit den auf thermochemischem Wege gefundenen übereinstimmen. Er geht dabei von der Annahme aus, dass

$$\frac{n-1}{d} = C$$

eine Constante ist, es muss dann n genau dieselben Aenderungen als die Dichte d zeigen. Den Zähler $n - 1 = \frac{1}{v} - 1$ denkt er sich dabei als die Differenz der Zeiten, die nothwendig sind, um gleiche Strecken in der Luft und der Flüssigkeit zu durchlaufen. v ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts in der betreffenden Flüssigkeit, die in Luft gleich 1 gesetzt. Mischt er zwei Flüssigkeiten mit den Brechungsindices n_1 und n, so sind die Betrachtungen folgende:

Zunächst seien dieselben ungemischt hintereinander geschaltet und mögen gleiche Längen haben, dann ist $n + n_1$ die Zeit zum Durchlaufen beider; mischt man sie, so wird der Brechungsexponent n_2 und $2n_2 - (n + n_1)$ wird die Zeit zum Durchlaufen sein; $2n_2 - (n + n_1)$ wird also die dieser Mischung entsprechende Zeitänderung darstellen, und diese Grösse soll sich proportional mit d ändern. Es ist indess zu beachten, dass obige Relation nur für Lösungen desselben Salzes in demselben Lösungsmittel u. s. f. gilt. Für die Grösse $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{1}{d}$ (s. Licht) müssten sich ähnliche Resultate ergeben.

Die Verwendung der **Drehung der Polarisationsebene** (11) beruht auf der Thatsache, dass Salze von Alkaloïden häufig ein anderes molekulares Drehungsvermögen als die Basen selbst zeigen.

Es sei eine Basis, die ein molekulares Drehungsvermögen α besitze und seien in Gramm ausgedrückt in der Volumeneinheit n Moleküle, so wird die durch sie entwickelte Drehung auf der Längeneinheit $n\alpha$ betragen. Es möge ein aus ihr gebildetes Salz etwa ein Drehungsvermögen ρ_1 besitzen.

Man setzt zu der ersten Lösung eine bestimmte Menge Säure und corrigire die dadurch bedingte Volumenänderung und bestimmt die Drehung nachher, sie möge A sein. Ist durch den Zusatz der Säure ein $x$tel des vorhandenen Moleküls in Salz verwandelt, so wird die Drehung A bestimmt sein durch

$$A = nx\rho_1 + (1 - x)n\alpha,$$

woraus sich ohne Weiteres ergiebt

$$\frac{A - n\alpha}{n(\rho_1 - \alpha)} = x,$$

so dass die gebildete Salzmenge sich berechnen lässt.

Sind in einer Lösung zwei Basenmengen n und n_1 vorhanden, so wird ihre Drehung sein $n\alpha + n_1\alpha_1$.

Setzt man hierzu eine Säure m mit der Basicität b und zwar nur soviel, dass sie die Basen nicht ganz sättigt, so wird ein Theil sich mit der ersten, ein anderer mit der zweiten Base vereinen. Ist der erste Bruchtheil x, so ist der zweite $(1 - x)$, sind ferner die Drehungsvermögen der Salze ρ und ρ_1 und das Drehungsvermögen der Mischung A, so wird

$$(m - xm)\alpha + [n_1 - (1 - x)m]\alpha_1 + mx\rho + m(1 - x)\rho_1 = A$$

$$n\alpha + n_1\alpha_1 - m\alpha_1 + m\rho_1 - x(m\alpha - m\alpha_1 - m\rho + m\rho_1) = A$$

$$\frac{A - n\alpha + n_1\alpha_1 + m\alpha_1 - m\rho_1}{m(\alpha - \alpha_1 - \rho + \rho_1)} = x.$$

Die Absorption des Lichtes ist bisher noch nicht in ausgedehnterem Maasse zu quantitativen Untersuchungen über Affinitätsverhältnisse benutzt worden, wohl aber zu einer Reihe von qualitativen; so von BRÜCKE (12) über die relative Affinität von Eisenoxyd zu Säuren und in einigen wenigen Versuchen von A. MÜLLER (13).

Die Zahl der Umsetzungen, die zu quantitativen Messungen geeignet sind, ist auch sehr beschränkt. Selbst da, wo intensive Farbenänderungen auftreten, machen sich häufig störende Nebeneinflüsse geltend. So lässt sich z. B. die Theilung des Kupfers zwischen HCl und H_2SO_4 nicht in dieser Weise verfolgen, da sich $CuCl_2$ in wässrigen Lösungen so sehr verschieden verhält. Dagegen hat H. SETTEGAST (14) die Vertheilungen einer Basis zwischen Chromsäure und einer anderen Säure verfolgt; aber auch hier war es nicht möglich, zu ermitteln, ob die durch die Säure abgeschiedene Chromsäure als freie, ungebundene Säure oder als Parachromat in der Lösung enthalten ist; da die Absorptionscoefficienten dieser beiden fast gleich sind. Bezeichnet α, β, α_2, β_2 die Absorptionscoefficienten des neutralen Salzes und der Chromsäure für die Spectrallinien 1 und 2 und D_1 und D_2 die in einem Gemisch beobachteten entsprechenden Grössen, das die Mengen x und y der beiden Körper enthält, so ist

$$x\alpha_1 + y\beta_1 = D_1, \quad x\alpha_2 + y\beta_2 = D_2,$$

woraus sich x und y ergiebt. Statt dessen kann man auch so verfahren, dass man annimmt, dass die zugebrachte Säure eine ihr äquivalente Mengen von Monochromat zersetzt, die resultirende Absorption berechnet und prüft, ob der unter dieser Voraussetzung ermittelte Absorptionscoefficient mit dem gefundenen übereinstimmt.

Magnetische Methode.

Die magnetische Methode ist von G. WIEDEMANN (15) zuerst benutzt worden. Der Magnetismus m_1 des Eisens in colloïd gelöstem Eisenoxyd ist etwa nur 0·160 von dem Magnetismus m_0 des in einer sehr sauren Lösung von Ferrichlorid oder in den festen nicht dissociirten Salzen enthaltenen Eisens. Findet man für eine Lösung eines Salzes, in der ein Theil desselben so dissociirt ist, dass ein Theil x des gesammten vorhandenen Eisenoxydes in colloïdes verwandelt worden ist, den Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen $= m$, so ist

$$m = m_0(1 - x) + m_1 x.$$

Daraus lässt sich bei bestimmtem m der Werth x ermitteln. Die magnetischen Messungen lassen aber auch noch die Verhältnisse bei doppelter Zersetzung von Eisensalzen mit anderen Salzen erkennen.

Setzt man z. B. zu Eisenchlorid eine bestimmte Menge von schwefelsaurem Natron, so findet eine theilweise Umsetzung zu schwefelsaurem Eisenoxyd und Chlornatrium statt. Das schwefelsaure Eisenoxyd selbst wird partiell wieder in colloides Eisenoxyd und Schwefelsäure zerfallen. Der gebildeten Menge Eisenoxyd wird aber angenähert die Menge des gebildeten Eisensulfates proportional sein. Ist für dasselbe x gefunden, und ist (x) die entsprechende aus einer wässrigen Lösung von Eisensulfat freigemachte Menge Eisenoxyd, so giebt $\frac{x}{(x)}$ nahezu an, wie viel Procente des Eisenchlorides sich mit dem zugemischten Salze umgesetzt haben.

Resultate.

Wir betrachten

1. Die Verbrennung von Gasgemischen.

BUNSEN (16) und nach ihm VON MEYER (17) wollten aus ihren Versuchen

schliessen, dass selbst, wenn das Verhältniss β sich nicht durch kleine ganze Zahlen ausdrücken liesse, dies doch bei z der Fall sei, so dass also bei continuirlich sich änderndem β, z sprungweise steigen werde; dies ist indess, wie HORSTMANN (18) sowol an den Versuchen VON MEYER's als auch aus seinen eigenen nachweist, durchaus nicht der Fall. VON MEYER bezeichnet nun $z:\beta$ als den Affinitätscoefficienten, während HORSTMANN denselben folgendermaassen definirt. Bei der gegenseitigen Einwirkung von Wasserdampf, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd in hoher Temperatur stellt sich ein chemisches Gleichgewicht her, derart, dass das Verhältniss des Wasserdampfes zur Kohlensäure gleich ist dem Verhältniss des Wasserstoffes zum Kohlenoxyd, letzteres multiplicirt mit dem sogen. Affinitätscoefficienten γ. Dieser ist

$$\gamma = \frac{z(1+z) - \alpha(1+\beta)}{\beta(1+z) - \alpha(1+\beta)}$$

wenn α der wirklich verbrennende Bruchtheil des Gasgemisches resp. die zugesetzte Sauerstoffmenge ist.

γ ist eine Function der Verbrennungstemperatur und variirte von 3 bis 7; γ ist bei 1660° 5·33, bei 1030° 2·85 und würde bei 500° nur 0·68 betragen. Daraus erklärt sich das Resultat von VON MEYER, dass bei der langsamen Oxydation durch Vermittelung von Platinmohr die Affinität des Sauerstoffs zum Kohlenoxyd so viel grösser ist als diejenige zum Wasserstoff.

Auf die Versuche, bei denen HORSTMANN (18) ein indifferentes Gas dem explodirenden Gemisch, wie Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff etc. zugesetzt hatte, verweisen wir nur, ebenso auf die Messungen von BÖTSCH (19), der Chlorknallgas untersuchte.

2. Die Umsetzungen zwischen Säuren und Basen.

In der folgenden Tabelle geben wir die Werthe von THOMSEN für die Aviditäten einer Reihe von Säuren, bei denselben ist fast stets Natriumsulfat durch die betreffende Säure, und das Natronsalz der Säure durch Schwefelsäure zersetzt und sind die dabei auftretenden Wärmetönungen bestimmt worden.

Salpetersäure	100	½ Selensäure	45	⅓ Citronensäure	5
Chlorwasserstoffs.	100	½ Oxalsäure	24	1 Essigsäure	3
Bromwasserstoffs.	89	1 Orthophosphors.	25	1 Borsäure	1
Jodwasserstoffs.	79	1 Fluorwasserstoffs.	5	1 Kieselsäure	0
½ Schwefelsäure	49	½ Weinsäure	5	1 Cyanwasserstoffs.	0.

Für die Affinitäten $\sqrt{\frac{k}{k'}}$ giebt OSTWALD folgende Werthe:

Salpetersäure	100	Glycolsäure	5·0	Buttersäure	0·98
Salzsäure	98	Ameisensäure	3·9	Isobuttersäure	0·92
Trichloressigs.	70	Milchsäure	3·3	Bernsteinsäure	1·45
Dichloressigs.	33	Essigsäure	1·23	Aepfelsäure	2·82
Monochloressigs.	7·0	Propionsäure	1·04	Weinsäure	5·2.

Die relative Avidität zweier Säuren ist indess nicht unabhängig von der Basis, mit der sie in Verbindung treten, so dass eigentlich erst experimentell festgestellt werden muss, in welchen Fällen die früher angegebene Methode der Reduction der Avidität einer Säure, die in Bezug auf eine zweite bestimmt ist, auf eine dritte statthaft ist. Es zeigen dies z. B. die folgenden Werthe für die Aviditäten.

Basis	$\frac{\frac{1}{2}H_2SO_4}{HNO_3}$	$\frac{\frac{1}{2}H_2SO_4}{HCl}$	$\frac{HCl}{HNO_3}$
Kali	50	51	97
Natron	50	52	96

Ammoniak	53	55	96
Magnesia	57	61	99
Zinkoxyd	62	65	95
Kupferoxyd	69	71	97.

Die Werthe der letzten Columne sind durch Division der zweiten in die erste erhalten, da diese unabhängig von der Basis sind, so dürfte z. Th. der Grund der Abweichung in der Zweibasigkeit der Schwefelsäure liegen.

Für die Chromsäure ergiebt sich nach SETTEGAST (14), dass sie von Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Weinsäure aus ihren Verbindungen vollständig verdrängt wird und zwar unabhängig vom Grade der Verdünnung und der Masse der in Wechselwirkung tretenden Säuren. Nur die Kohlensäure macht eine Ausnahme, was sich wol aus ihrem gasförmigen Zustand erklärt.

Für die Aviditäten glaubt OSTWALD annehmen zu können, dass die relative bei HCl und HNO_3 unabhängig von der Base ist; doch ist dies nicht allgemein gültig, für Schwefelsäure und eine andere Säure ist dies nicht mehr der Fall, offenbar, weil das Wasser selbst bald die Rolle einer Säure, bald die einer Basis spielt. Seine Wirkung tritt nur dann in den Hintergrund, wenn die Affinitäten der Säuren zu den Basen sehr bedeutende sind. Aehnliches wie für die Salpeter- und Salzsäure gilt auch für eine Reihe von anderen Säuren. Nach OSTWALD soll auch die relative Affinität unabhängig von der Temperatur sein.

Es entspricht dies der Thatsache, dass nach BERTHELOT die Grenze der Esterbildung unabhängig von der Temperatur ist.

Nach der von OSTWALD gegebenen Methode finden sich folgende Procente P der beigeschriebenen Salze in der Schmelze, wenn die neutralen Salze in äquivalenten Mengen zusammengeschmolzen waren.

$BaSO_4 + K_2CO_3$ $P = 8{\cdot}8$ $BaSO_4 + K_2Cl_2$ $P = 90{\cdot}8$ $K_2SO_4 + Na_2Cl_2$ $P = 13{\cdot}2$
$BaSO_4 + Na_2CO_3$ $P = 38{\cdot}2$ $BaSO_4 + Na_2Cl_2$ $P = 97{\cdot}2$ $K_2SO_4 + Na_2CO_3$ $P > 50$.

Die Eisensalze sind nach der oben erwähnten magnetischen Methode besonders eingehend untersucht worden.

Zunächst wurde der Einfluss des Lösungsmittels bestimmt und ergab sich, dass bei Eisenchlorid in wässrigen concentrirten Lösungen nur geringe Mengen dissociirt sind, dass mit zunehmender Verdünnung die Dissociation aber schnell erfolgt: bei Ferrinitrat und -sulfat zeigen schon ziemlich concentrirte Lösungen eine Zersetzung, ganz ebenso wie das Sulfat verhält sich auch der Ammoniumeisenalaun, so dass derselbe wol schon in der Lösung vollkommen in Ammoniumsulfat und Ferrisulfat zerfallen ist.

Sind in 10 Centim. Lösung f Theile Eisen enthalten, so sind z. B. die Procente dissociirten Salzes x für

Ferrichlorid	$f =$	1·606	0·404	0·062,
	$x =$	1·4	3·2	14·1,
Ferrinitrat	$f =$	1·155	0·433	0·120,
	$x =$	12·0	14·0	31·3,
Ferrisulfat	$f =$	2·34	0·423	
	$x =$	10·8	26·0	
Ammoniumeisenalaun	$f =$	0·571	0·064	
		24·6	27·2	

Setzt man zu basischen, nicht zu sehr verdünnten Lösungen von Eisenoxyd Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, so ist im ersten Fall stets die ganze Menge Eisenoxyd gebunden, im zweiten und dritten aber selbst bei grossem

Säureüberschuss noch eine beträchtliche Menge freien Eisenoxydes vorhanden. Dasselbe gilt in noch höherem Maasse bei Zusatz von Weinsäure.

Setzt man zu Eisensalzlösungen solche von anderen Salzen, die mit ihnen eine doppelte Umsetzung eingehen, so ist die Wirkung der verschiedenen Salze eine durchaus verschiedene, die Nitrate von Kalium, Natrium und Ammonium tauschen kaum mit dem Ferrichlorid ihre Bestandtheile aus, ebenso Natriumchlorat. Stärker ist der Austausch bei schwefels. Salzen, und geht im Maximum fast soweit, dass eine dem vorhandenen Ferrichlorid äquivalente Menge von Ferrisulfat gebildet wird, es mussten dann 25—26$\frac{0}{0}$ des vorhandenen Eisenoxyds in der Lösung frei vorhanden sein; die stärkste Wirkung hat dabei das Mangansulfat. Am bedeutendsten sind die Umsetzungen bei essigs. Salzen, hier wird fast alles Ferrichlorid in essigsaures Salz verwandelt, wenn äquivalente Mengen gemischt werden. Zu demselben Resultat ist auch BETTENDORF (20) gelangt, als er das Absorptionsspectrum des Stickstoffdioxyds durch ein Gemisch von Ferrichlorid und Kaliumacetat betrachtete; die dann eintretende Veränderung ist dieselbe, wie wenn man Eisenacetat allein einschaltet.

Bei einer Erwärmung wird eine concentrirte Ferrichloridlösung nicht merklich dissociirt, dagegen steigt die Menge des dissociirten Eisenoxydes bei dem Nitrate (9·6$\frac{0}{0}$ bei 6°, 21·4$\frac{0}{0}$ bei 21·4°) nahezu proportional der Temperatur, bei dem Sulfate (21·5$\frac{0}{0}$ bei 6°, 34·8$\frac{0}{0}$ bei 63°) etwas langsamer.

JELLETT (11) fand folgende Werthe für die relativen Aviditäten gegen Chlorwasserstoffsäure

Codeïn und Chinin	2·03
Brucin und Codeïn	1·58
Chinin und Brucin	0·32.

Die Geschwindigkeit der Reactionen ist in den oben betrachteten Fällen, wo beide Bestandtheile gelöst sind, eine so grosse, dass sie nicht messbar ist. Zu bestimmen ist sie aber in dem Fall, dass der eine Körper fest, ein Salz oder ein Metall (21), der zweite flüssig, eine Säure, ist. Die hier auftretenden Verhältnisse sind äusserst complicirt, indem die Verbreitung des gebildeten Stoffes in die umgebende Flüssigkeit durch Strömung und Diffusion, die selbst wieder von mannigfachen Umständen, so der inneren Reibung abhängt, eine wesentliche Rolle spielt. Sieht man von diesem ab, so kann man annehmen, dass die in der Zeiteinheit gelöste Substanzmenge proportional ist der in der Volumeneinheit vorhandenen Zahl Säuremoleküle y($y = V \cdot D \cdot \frac{1}{M} \frac{p}{100}$, wo V die Anzahl der Cc., die als Volumeneinheit genommen sind, D die Dichte der Lösung, M das Molekulargewicht der gelösten Säure, p den Procentgehalt an derselben bedeutet).

Versuche an Würfeln von carrarischem Marmor, die in verschieden concentrirte Säuren gebracht wurden, lieferten mit der Theorie übereinstimmende Resultate. Für Salzsäure ergiebt sich, dass die von einem Quadratcentimeter entwickelte Kohlensäuremenge K in der Zeiteinheit, wenn die Grösse $y = 1$ ist, 0·04444 wird. Für HCl, HBr, HNO_3 ergiebt sich, dass, wenn solche Lösungen angewandt werden, für die y stets denselben Werth hat, die Grösse K umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der Säuren ist. Bei Anwendung von fetten Säuren ergeben sich meist nur unregelmässige Resultate, ebenso wenn der Marmor durch Metallplatten ersetzt wird.

Eine Ausnahme hiervon macht nach KAJANDER (21) das Magnesium.

In der folgenden Tabelle ist C die sich in einer Stunde lösende Magnesium-

menge bei einer Oberfläche von 1 qm und bei molekularen Mengen (in Grammen) der Säure in 1 Liter Wasser, C' ist der entsprechende Werth bei äquivalenten Säuremengen, T ist die Versuchstemperatur.

Formel	T	$C \cdot 10^4$	$C' \cdot 10^4$	Formel	T	$C \cdot 10^4$	$C' \cdot 10^4$
HCl	17,6	141	141	$C_3H_6O_3$	17,0	58	58
HBr	17,8	134	134	$C_2H_2O_4$	16,7	147	73
HJ	17,0	136	136	$C_4H_6O_4$	17,5	107	54
HNO_3	—	110	110	$C_4H_6O_5$	17,5	107	54
H_2SO_4	15,0	275	137	$C_4H_6O_6$	18,0	104	52
CH_2O_2	16,2	62	62	$C_6H_6O_6$	17,6	203	66
$C_2H_4O_2$	16,5	55	55	$C_{12}H_6O_{12}$	22,2	418	70.

C' hat danach einerseits für die anorganischen, andererseits für die organischen Säuren nahezu gleiche Werthe.

KAJANDER findet, dass die Reactionsgeschwindigkeit mit der Concentration bis zu einem Maximum zunimmt und dann wiederum abnimmt. Das Maximum ist bei anorganischen Säuren am grössten, am geringsten bei der Weinsäure.

Direkte Versuche von LUNGE (22), bei denen eiserne Nägel mit Salzsäure allein und dann mit Salzsäure, der ein gleiches Volumen Glycerin zugesetzt war, übergossen wurden, bestätigten den grossen Einfluss der inneren Reibung. Im ersteren Falle tritt eine schnelle Lösung ein, während sie in anderen Fällen nur sehr langsam vor sich geht, es bleiben die sich entwickelnden Gasblasen lange am Metall haften und schützen es vor Berührung mit der Säure. Aehnliches ergaben auch Messungen von KAJANDER.

Die Esterbildung.

Für das Studium der Affinitätsverhältnisse ist von besonderer Bedeutung die Bildung der Ester aus Säuren und Alkoholen, indem bei ihr die einzelnen die Reaction bestimmenden Momente, die Zeit der Reaction, die Grenze etc. sehr deutlich hervortreten. Die Anwendung der meisten anorganischen Säuren ist zu diesen Untersuchungen ausgeschlossen, da neben der Bildung der Ester noch tiefer greifende Reactionen eintreten. Zu beachten ist, dass die Ester durchaus nicht den Salzen unmittelbar an die Seite gestellt werden dürfen. Während z. B. aus dem Kaliumsulfat Chlorbaryum, Baryumsulfat ausfällt, so ist dies bei dem Aethylsulfat nicht der Fall, ganz abgesehen davon tritt auch bei dem Zusammenbringen von Kaliumhydrat und Schwefelsäure momentan die Salzbildung ein. Ganz ähnlich verhalten sich die Amidverbindungen und Ammoniaksalze gegen einander, die beide in Ammoniak und eine Säure zerfallen können; bei der Bildung der ersteren spielt die Zeit eine noch weit grössere Rolle als bei der der Alkohole und sind auch sie wie diese nicht doppelter Umsetzungen fähig und electrolysirbar.

Die Hauptuntersuchungen rühren von BERTHELOT (23) und seinen Schülern, MENTSCHUTKIN (24) und Anderen her.

Der Verlauf der direkten Reaction ist ein solcher, dass die Säure und der Alkohol sich unter Abscheidung von Wasser zu Ester vereinen, dagegen der Verlauf der inversen ein solcher, dass aus dem Ester durch das Wasser wieder Alkohol und Säure gebildet wird, so dass die obigen vier Körper sind: A Alkohol, B Säure, C Ester, D Wasser. Als allgemeines Resultat ergab sich: Die Verbindung schreitet allmählich fort und ist nie vollständig, sondern nähert sich asymptotisch einem Grenzwerth. Umgekehrt ist auch die Zersetzung des Esters durch Wasser nie vollständig, sondern schreitet auch mit der Zeit bis zu einer Grenze fort.

Der Einfluss der äusseren Bedingungen macht sich besonders für die Geschwindigkeit geltend, so ist der Druck ohne Einfluss auf die Grenze, verändert aber wesentlich die Geschwindigkeit der Reaction, sind die beiden Körper gasförmig, so bedingt eine Druckerhöhung eine Beschleunigung der Reaction. Sind die beiden reagirenden Körper in einem inactiven Lösungsmittel enthalten, so wird die Reaction verlangsamt; über die Grenze liegen in diesem Falle keine Messungen vor. Beträchtlich verlangsamt wird natürlich auch die Geschwindigkeit, wenn einer der beiden aufeinander reagirenden Körper fest ist. Genaue Studien über den Einfluss des Aggregatzustandes fehlen noch. Mit steigender Temperatur tritt eine Beschleunigung der Reaction und manchmal auch eine Erhöhung der Grenze ein.

Die folgende Tabelle möge den Einfluss der Zeit z und der Temperatur t auf die gebildeten Aequivalente Ester y zeigen, wenn 100 Aeq. Alkohol und 100 Aeq. Essigsäure zusammen gebracht werden.

$t = 8°$	z in Tagen	1	8	20	34	49	72	95	
	y	0·9	7·3	11·8	16·2	21·0	26·0	30·0	
$t = 100°$	z in Stunden	4	5	9	15	32	60	83	150
	y	25·8	31·0	41·2	47·4	55·7	59·1	60·6	65·0
$t = 170°$	z in Stunden	3	42						
	y	64·1	66·5						

Die Geschwindigkeit wächst also ungeheuer mit der Temperatur, die Grenze in weit geringerem Maasse.

Bringt man nicht äquivalente Mengen Säure und Alkohol zusammen, sondern etwa 1 Aeq. Säure und n Aeq. Alkohol, so wächst mit zunehmender Alkoholmenge die auf 100 Mol. Säure bezogene Grenze λ, wie die folgenden Zahlen zeigen:

$n =$	0·20	0·45	0·50	0·67	1·0	1·5	2·0	2·8	3·0
$\lambda =$	19·3	39·0	42·9	54·6	66·5	77·9	82·8	85·6	88·2
$n =$	4·0	5·4	12·0	19·0	500				
$\lambda =$	90·2	92·0	93·2	95·0	100,				

so dass bei einem sehr grossen Alkoholüberschuss die inverse Reaction vollkommen zurücktritt.

Fast ganz ebenso wie ein Ueberschuss von Alkohol wirkt ein entsprechender der Säure.

Berthelot u. A. haben auch noch diejenigen Erscheinungen studirt, bei denen man von vornherein dem Gemisch von Alkohol und Säure eine mehr oder weniger grosse Menge Wasser zusetzt, dabei nimmt die Grenze mit zunehmender Wassermenge ab, offenbar wird ein immer grösserer Theil der Säure von dem Wasser festgehalten.

Im Folgenden stellen wir die bisher bestimmten Daten vor allem für die Grenzwerthe selbst zusammen, da diese allein mit Sicherheit bestimmt sind. Die Geschwindigkeit hängt dagegen von sehr vielen Nebenumständen ab, so der Temperatur u. s. f., die im Einzelnen noch nicht ermittelt sind, eine grosse Rolle spielen jedenfalls die relativen Molekulardurchmesser der sich bildenden Moleküle und die damit zusammenhängende Zahl der Zusammenstösse, nur so lässt es sich wenigstens erklären, dass bei gleicher Grenze doch die Anfangsgeschwindigkeiten, d. h. die in der ersten Stunde gebildeten Mengen, verschieden oder gar, dass bei gleicher Grenze und gleicher Anfangsgeschwindigkeit die Schnelligkeit des Verlaufes der Reaction in späteren Perioden für verschiedene Perioden eine verschiedene ist. Mentschutkin unterscheidet noch zwischen absoluter und relativer Geschwindig-

keit; bei ersterer ist die gebildete Estermenge auf die Gesammtmenge der reagirenden Körpers, bei letzterer auf den Grenzwerth bezogen.

Grenzen λ nach BERTHELOT

Essigsäure u.	λ	Buttersäure u.	λ	Valeriansäure u.	λ
Methylalkohol	67·5	Aethylalkohol	70·2	Methylalkohol	65·9
Aethylalkohol	66·5	Amylalkohol	70·7	Aethylalkohol	65·8
Amylalkohol	68·2			Amylalkohol	69·7
Cetylalkohol	68·4	Stearinsäure u.	λ	Cetylalkohol	72·8
Menthol	60·0	Aethylalkohol	72	Glycerin	71·4
Camphol	71·4				
Benzylalkohol	63·3	Benzoesäure u.	λ		
Cholesterin	61·3	Methylalkohol	64·8		
Glycerin	69·9	Aethylalkohol	66·5		
Glycol	68·8	Amylalkohol	70·0		
Erythrit	69·5				

Oxalsäure u. Methyl- u. Aethylalkohol etwa 60 bis 70.

Bernsteins. (2 Aeq.)	λ	Säuren v. d. Form $C_nH_{2n-2}O_4$ u.			
Methylalkohol	66·1	Aethylalk. (1 Aeq.)		Weinsäure u.	λ
Aethylalkohol	65·7	Pyroweinsäure	67·2	Aethylalkohol (2 äq.)	66·6
Amylalkohol	65·2	Korksäure	65·7	Citronensäure u.	λ
Glycerin	71·2	Sebacinsäure	66·3	Methylalkohol	66·6.

Aetherification anorganischer Säuren.

Es ergeben sich folgende Werthe bei den Temperaturen *t* für die Grenze bei Aethylalkohol:

t	$+\frac{1}{2}HBr$	$+\frac{1}{10}Br$	$+\frac{1}{2}HJ$	$+\frac{1}{10}J$	$\frac{1}{2}HCl$
ca. 20°	68·0	—	71·4	—	44·4
44°	79.6	59·9	—	69·9	71·9
100°	88·7	80·1	94·2	85·5	93·0.

Weiter wurde eine Reihe von Alkoholen gemischt mit $\frac{1}{2}HCl$ untersucht und ergaben sich folgende Resultate:

	ca. 20°	44°	100°
Aethylalkohol	30·7	74·3	93·3
Propylalkohol	27·0	75·8	97·8
Isopropylalkohol	20·9	65·2	96·2
Isobutylalkohol	5·9	49·8	87·3
Amylalkohol	13·4	68·2	98·1
Amylenhydrat			83·7
Glycol	53·2	73·3	87·7
Glycerin[1])	45·4	66·4	85·5.

Mit Schwefelsäure wurde gefunden

$SO_4H_2 + C_2H_6O$, Grenze 59·0.

Bei diesen Vorgängen kommen complicirte chemische Processe, besonders eine Bildung von Aether (Aethyloxyd), in Betracht.

Sehr eingehende Messungen der Esterbildung mit Essigsäure sind besonders von MENTSCHUTKIN angestellt worden (*a* ist die Anfangsgeschwindigkeit, λ die Grenze).

1. Aetherification einatomiger Alkohole mit Essigsäure.

---

[1]) 22·07 Säure auf 100.

Primäre Alkohole.

	a	λ		a	λ
Methylalkohol	56·1	69·5	Cinnamylalkohol	37·2	64·6
Aethylalkohol	46·6	66·6	Isopropylalkohol	25·7	61·5
Propylalkohol	46·9	66·8	Aethylmethylcarbinol	22·6	62·4
Butylalkohol	46·6	67·3	Isopropylmethylcarbinol	19·6	58·2
Isobutylalkohol	44·2	67·4	Butylmethylcarbinol	19·1	65·7
Octylalkohol	46·6	72·3	Methylhexylcarbinol	19·4	66·6
Cetylalkohol	—	80·4	Aethylvinylcarbinol	15·3	55·7
Allylalkohol	35·7	59·4	Diallylcarbinol	11·0	53·7
Benzylalkohol	38·6	60·7.			

Sekundäre Alkohole.

	a	λ		a	λ
Dimethylcarbinol	26·5	60·5	Hexylmethylcarbinol	21·2	62·4
Aethylmethylcarbinol	22·6	59·5	Aethylvinylcarbinol	14·9	52·1
Isopropylmethylcarbinol	18·9	59·7	Diallylcarbinol	10·3	50·4
Diäthylcarbinol	10·9	58·7.			

Tertiäre Alkohole.

	a	λ		a	λ
Trimethylcarbinol	1·4	6·6	Allyldimethylcarbinol	0·8	7·3
Aethyldimethylcarbinol	1·0	2·5	Allyldiäthylcarbinol	2·2	4·7
Diäthylmethylcarbinol	0·9	3·8	Diallylmethylcarbinol	3·1	5·4
Propyldimethylcarbinol	0·0	0·8	Diallylpropylcarbinol	0·0	3·1
Isopropyldimethylcarbinol	0·0	0·8	Allyldipropylcarbinol	0·0[1]	0·5.

Bei den tertiären Alkoholen sind die Resultate wenig sicher, da sich die gebildeten Ester in Kohlenwasserstoffe zersetzen.

	a	λ		a	λ		a	λ		a	λ
Phenol	1·4	8·6	Parakresol	1·4	9·5	Thymol	0·5	9·5	α-Naphtol	0·0	6·2.

In der Reihe der primären Alkohole wachsen, wie schon BERTHELOT nachwies, vom Aethylalkohol an die Grenzen mit steigendem Molekulargewicht und zwar so, dass sie für je zwei Homologe sich um ca. 2 unterscheiden. Bei den ungesättigten primären Alkoholen sind die Grenzen bedeutend kleiner als bei den gesättigten. Bei den ungesättigten secundären Alkoholen sind sie auch kleiner als bei den gesättigten.

Aus MENTSCHUTKIN's Versuchen geht noch hervor, dass, je complexer die Moleküle der Alkohole sind, um so niedriger die Grenzen werden.

Die Anfangsgeschwindigkeiten sind für die secundären weit kleiner als bei den primären und hängen bei isomeren gesättigten secundären selbst von der Constitution ab.

BERTHELOT hebt mit Recht hervor, wie wenig im Grossen und Ganzen die Grenze sich verändert, selbst wenn die Molekulargewichte der zusammentreffenden Alkohole und Säuren innerhalb weiter Grenzen variiren.

Lässt man auf denselben Alkohol ein- und zweibasische Säuren wirken, so liegen bei letzteren im Allgemeinen die Grenzen näher aneinander als bei den ersteren.

Metamere Systeme zeigen nach BERTHELOT nicht dieselbe Grenze, so ist z. B. für die Systeme

---

[1]) Die Bildung findet hier gerade in der ersten Stunde äusserst langsam statt.

	λ		λ
Methyl-Valeriansäure	65·9	Aethyl-Buttersäure	69·8
Aethyl-Benzoesäure	67·0	Benzyl-Essigsäure	63·3
Aethyl-Sebacinsäure	66·3	Amyl-Bernsteinsäure	65·2.

2. Aetherification mehratomiger Alkohole.

		a	λ
Primäre Glycole:	Aethylenglycol	42,9	53,9
	Trimethylenglycol	49,3	60,1
Primär-secund. Glycol:	Propylenglycol	36,4	50,8
Secundärer Glycol:	Pseudobutylenglycol	17,8	32,8
Tertiäre Glycole:	Pinakon	2,6	5,8
	Resorcin	—	7,1
	Glycerin	—	46,0
	Erythrit	—	40,1
	Mannit	—	26,4.

Die Glycole zeigen in ihrer Aetherification eine vollständige Analogie mit den einatomigen Alkoholen, nur sind die Differenzen in den Geschwindigkeiten und Grenzen der Isomeren noch ausgeprägter.

3. Aetherification von Säuren.

a) einbasische gesättigte Säuren.

Die folgenden Zahlen geben die Geschwindigkeit der Esterbildung der Isobutyl- und Aethylsysteme sowie die Grenzen (leztere bezeichnet mit*) bei 155°.

Primäre Säuren.

	a	λ		*a*	λ
Ameisensäure	61,7	64,2	Normale Buttersäure	33,2	69,5
Essigsäure	44,4	67,4	Normale Buttersäure*	36,0	68,8
Essigsäure*	46,9	66,6	Normale Capronsäure	33,1	69,8
Propionsäure	41,2	68,7	Normale Capronsäure*	34,6	69,8
			Normale Caprylsäure	30,9	70,9.

Secundäre Säuren.

Isobuttersäure	29,03	69,51	Methyläthylessigsäure	21,5	73,7.

Tertiäre Säuren.

Trimethylessigsäure	8,3	72,6	Decylsäure	0,5	?
Dimethyläthylessigsäure	3,4	74,1	Dimethyläthylessigsäure*	5,4	73,9.
Heptylsäure	0,4	70,9			

b) einbasische nicht gesättigte Säuren.

Primäre Säuren.

Hydrosorbinsäure	43,00	70,8	Phenylessigsäure	48,8	73,9
Dieselbe*	43	69,3	Phenylpropionsäure	40,3	72,0.

Secundäre Säuren.

Crotonsäure	12,12	72,12	Zimmtsäure	11,5	74,6
Dieselbe*	11,64	70,23.			

Tertiäre Säuren.

Aethylcrotonsäure	3,0	69,3	Paratoluylsäure	6,2	76,5
Sorbinsäure	8,0	74,7	Cuminsäure	6,2	75,9
Benzoesäure	8,6	72,6.			

Aus diesen Tabellen und daran sich anschliessenden Betrachtungen folgt, dass im Allgemeinen die Esterbildung der einbasischen gesättigten Säuren denselben Regeln folgt, wie die der nicht gesättigten. Bei beiden haben die primären

Säuren die grösseren Anfangsgeschwindigkeiten. Auch ist der Einfluss der Isomerie bei beiden derselbe; die numerischen Daten stimmen fast überein. Was die Grenzen anbetrifft, so sind die Werthe für die tertiären gesättigten Säuren bei gleicher Zahl der Kohlenstoffatome viel grösser als für die primären und secundären, ebenso bei den aromatischen Säuren. Die nicht gesättigten Säuren haben im Allgemeinen die grösseren Werthe für die Grenzen.

c) mehrbasische Säuren.

Versuche an einigen Oxysäuren in Bezug auf ihre Aetherificirung ergaben im Grossen und Ganzen, hinsichtlich des Einflusses der Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe oder der Carboxylgruppe dieselben Regelmässigkeiten wie bei einbasischen Säuren. Mit den einzelnen Säuren aus der Glycolsäurereihe und einigen Phenolsäuren (den Oxybenzoesäuren) wurden folgende Versuche angestellt, deren Resultate in der Tabelle enthalten sind:

1. Aetherificirung mit Isobutylalkohol zum Studium der sauren Eigenschaften unter I.

2. Aetherificirung mit Essigsäure zum Studium der alkoholischen Eigenschaften unter II.

3. Erhitzung der Oxysäuren für sich auf 155°, um die innere oder lactidartige Aetherification kennen zu lernen, unter III.

Namen	I		II		III	
	a	λ	a	λ	a	λ
Glycolsäure	—	67,7	—	49,2	—	32,4
Milchsäure	—	68,0	—	56,5	—	32,2
Dimethyloxyalsäure	40,6	64,6	2,5	12,1	2,6	10,8
Chinasäure	72,2	75,7	15,5	61,1	—	58,2
Salicylsäure	3,4	—	—	—	—	—
Methylsalicylsäure	3,7	—	—	—	—	—
Metaoxybenzoesäure	4,5	70,9	—	7,0	—	—
Anissäure	5,3	70,9	—	—	—	—

Bei den tertiären Phenolsäuren unterbleibt die innere Aetherification, wie die Versuche mit Metaoxybenzoesäure beweisen. Im Uebrigen begleitet die innere Aetherificirung alle Arten der Aetherificirung der Oxysäuren, und werden dadurch die feineren Unterschiede in der Aetherificirung verwischt. Die Bestimmung der Grenze dieser lactidartigen Aetherificirung kann zur Unterscheidung tertiärer Oxysäuren recht wohl angewandt werden. Die Resultate bei der Chinasäure zeigen, dass dieselbe eine Alkoholsäure und keine Phenolsäure ist.

Im Grossen und Ganzen lassen sich die Resultate folgendermaassen zusammenfassen:

A. Für die Alkohole.

1. Die Entstehung einer Kette von Kohlenstoffatomen oder die Sättigung der ersten Valenz des hydroxylirten Kohlenstoffatoms durch eine Kohlenstoffvalenz bewirkt eine Erniedrigung der Aetherificirungsfähigkeit im Vergleich mit der Wasserstoffvalenz des Methylalkohols

2. In den hierdurch entstandenen primären Alkoholen übt die Verlängerung der Hauptkette nur einen kleinen Einfluss aus: die Geschwindigkeiten und Grenzen der normalen primären Alkohole liegen einander nahe.

3. Die Einführung von Nebenketten übt einen verschiedenen Einfluss aus, je nach dem Kohlenstoffatom der Hauptkette, an das sich die Nebenkette anlagert.

4. Die Einführung electronegativer Elemente, z. B. der Haloide in Haupt- und Nebenketten, sowie die Neutralisation der Kohlenstoffvalenz durch die Sauerstoffvalenz des Hydroxyls, bewirkt eine Verminderung des Aetherificirungsvermögens.

5. Dasselbe geschieht durch die grössere Verdichtung der Kohlenstoffatome durch mehrfache Bindungen, falls die anderen Bedingungen die gleichen sind.

B. Für die Säuren.

1. Die Bildung einer Kette von Kohlenstoffatomen, also der Ersatz der Wasserstoffvalenz durch die Kohlenstoffvalenz in der Ameisensäure verursacht eine Verminderung der Geschwindigkeit der Aetherificirung und eine Erhöhung deren Grenze. Die Grösse dieser Veränderungen wird durch folgende Sätze bestimmt.

2. Die Bildung einer Kette aus zwei Kohlenstoffatomen hat die kleinste Veränderung zur Folge, da in diesem Falle in der Essigsäure, $H_3C \cdot CO_2H$, die drei Valenzen des einen Kohlenstoffatoms durch Wasserstoff gesättigt sind. Die Bildung einer Kette von mehreren Kohlenstoffatomen kann, von der Essigsäure ausgehend, verschiedenartig erfolgen.

3. Wird an dem einen Kohlenstoffatom der Essigsäure eine Wasserstoffvalenz durch eine Kohlenstoffvalenz ersetzt, wie es bei der Bildung der primären Säuren der Fall ist, so wird wiederum die Geschwindigkeit der Aetherificirung vermindert und deren Grenze erhöht. Bei der Bildung der normalen primären Säuren wird durch jedes in die Kette eintretende Kohlenstoffatom die Grenze der Aetherificirung regelmässig erhöht. So lange die Säure primär bleibt, sind mehrfache, sowie ringförmige Bindungen nur von untergeordnetem Einfluss.

4. Werden in dem einen Kohlenstoffatom der Essigsäure zwei Wasserstoffvalenzen durch zwei Kohlenstoffvalenzen ersetzt, so wird dadurch in den gebildeten secundären Säuren die Geschwindigkeit der Aetherificirung noch mehr vermindert und die Grenze noch mehr erhöht, und diese Veränderungen sind verhältnissmässig intensiver, als die bei der Bildung primärer Säuren auftretenden. Das sub 3 von der Bildung der Kohlenstoffketten Gesagte trifft auch bei den secundären Säuren zu.

5. Die Verminderung der Geschwindigkeit der Aetherificirung, sowie die Erhöhung deren Grenze erreichen ihr Maximum, wenn alle drei Wasserstoffvalenzen des einen Kohlenstoffatoms der Essigsäure durch Kohlenstoffvalenzen ersetzt werden, wie es bei der Bildung der tertiären Säuren der Fall ist. Ob diese Säuren drei Ketten oder nur eine einzige mit ringförmigen Bindungen enthalten, ist von untergeordneter Bedeutung.

Statt die Grenzen in Procenten neutralisirter Säure oder Alkohols als »Procentgrenzen« anzugeben, kann man sie als »Gewichtsgrenzen« ausdrücken (so ist z. B. die Procentgrenze des äthylessigsauren Systems 66,57; es treten bei der Reaction des Aethylalkohols auf die Essigsäure 46 Gewichtstheile des ersteren auf 60 des zweiten in Wirkung, also sind die Gewichtsgrenzen des Aethylalkohols $66{,}57 \cdot 46/100 = 30{,}62$, die der Essigsäure $66{,}57 \cdot 60/100 = 39{,}94$). Die folgende Tabelle giebt die Gewichtsgrenzen der Säuren in den Isobutylsystemen unter *g* und unter *d* die zwei Homologen entsprechende Differenz.

	g	*d*
Essigsäure	40,4	—
Propionsäure	50,8	10,4
Normale Octylsäure	102,0	10,5 = 21,0/2
„ Buttersäure	67,2	10,34
„ Capronsäure	81,9	9,9 = 19,8/2

Die Differenzen sind für zwei aufeinander folgende Glieder constant, und im Mittel hier gleich 10,3, sodass $g = a + \nu d$, wo $d = 10,3$, $a = 40,4$, die Gewichtsgrenze der Essigsäure und ν gleich der Zahl der Glieder von der Essigsäure an ist. Setzt man n gleich der Zahl der Kohlenstoffatome, so ist hier für ν immer $(n - 2)$ zu setzen, und wird die Formel $40,4 + (n - 2)\,10,3$. Ebenso findet man für die Aethylsysteme der primären Säuren:

$$g = 33,9 + (n - 2)\,10,3.$$

Das Gesetz der Homologen gilt also auch hier. Aehnliche Regelmässigkeiten wie bei den Säuren zeigen die Gewichtsgrenzen bei den Alkoholen. Für die essigsauren Systeme $g = 30,6 + (n - 2)\,9,6$. Doch variirt bei den Alkoholen die Grösse d je nach den Säuresystemen und zwar zwischen 9,6 und 10,0 und nähert sich allmählich dem bei den Säuren gefundenen Werth. Die folgende Tabelle giebt die Werthe von d bei den Alkoholen in den verschiedenen Säuresystemen.

Essigsäureäther	9,6	Normaler Capronsäureäther	9,9
Propionsäureäther	9,7	„ Heptylsäureäther	10,0
Normaler Buttersäureäther	9,8	„ Octylsäureäther	10,0.
„ Valeriansäureäther	9,9		

Dieselben Betrachtungen lassen sich auch auf die Geschwindigkeit der Aetherificirung in derjenigen Periode, in welcher das Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist, ausdehnen. Zu dem Ende rechnet man in analoger Weise die Procentgeschwindigkeiten in Gewichtsgeschwindigkeiten um. Bei der Reaction der Alkohole auf Essigsäure findet sich als constante homologe Differenz der Anfangsgeschwindigkeiten 6,5 und die der obigen Formel entsprechende wird $21,5 + (n-2)\,6,5$ und dieselben Regelmässigkeiten kehren wieder, in welchem Moment auch die Reaction unterbrochen wird. Dagegen ist der Einfluss des Molekulargewichts der Säuren auf die Geschwindigkeit der Bildung ihrer Isobutyläther nur in dem Grösserwerden der Anfangsgeschwindigkeiten ohne Regelmässigkeiten bemerkbar. Indess treten Regelmässigkeiten hervor, sobald die Periode des Gleichgewichts eingetreten ist.

Einige weitere die Affinität betreffenden Gegenstände werden wir in der Thermochemie behandeln. E. WIEDEMANN.

Aggregatzustände*). Die Körper können uns in drei verschiedenen Erscheinungsformen entgegentreten, »den sog. Aggregatzuständen«, als, fest, flüssig

---

*) 1) NAUMANN, Lehr- und Handbuch d. Thermochemie, pag. 31. 2) NÄGELI, MÜNCH, Ber. 1879, pag. 389, Beibl. IV., pag. 417. 3) CROOKES, Proc. Roy. Soc. 28, pag. 103; Chem. News. 39, pag. 155 u. 231, Beibl. 3, pag. 313 u. 527. 4) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 9, pag. 157. 5) R. PICTET, Arch. de Gen. 61, pag. 106. Beibl. II., pag. 131. 6) CAILLETET, C. R. 84, pag. 1016, 1213, 1270; 86, pag. 97, Beibl. 2, pag. 15 u. 135. 7) MAXWELL, Phil. Mag. [4] 19, pag. 22. 8) MAXWELL, Phil. Mag. [4] 19, pag. 25. 9) VAN DER WAALS, die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch v. F. ROTH. 9a) CLAUSIUS, WIED. Ann. 9, pag. 337. 10) LADENBURG, Ber. 11, pag. 818. Beibl. 2, pag. 334. 11) AVENARIUS, Mel. Phys. du Bull. de l'Ac. de Petersbourg X., pag. 697, Beibl. 2, pag. 211. 12) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 13) PAWLEWSKI, Ber. 15, pag. 460. Beibl. 6, pag. 466. 13a) SARRAU, C. R. 94, pag. 639, 718, 845. Beibl. 6, pag. 464. 13b) AMAGAT, C. R. 88, pag. 336. C. R. 89, pag. 437. Ann. d. Chim. [5] 22, pag. 353. Beibl. 3, pag. 414; 4, pag. 19; 5, pag. 417. 14) ANDREWS, Phil. Mag. [5] 1., pag. 78, Proc. Roy Soc. 24, pag. 455, Beibl. 1., pag. 21. 15) ANDSELL, Chem. News 41, pag. 75, Beibl. 4, pag. 84 u. 310, Proc. Roy. Soc. Lond. 29, pag. 209. 16) HANNAY, Proc. Roy. Soc. Lond. 30, pag. 178, 478; Beibl. 4, pag. 335, 771.

und gasförmig. Im festen Zustand behält ein Körper längere Zeit die ihm durch äussere Kräfte mitgetheilte Gestalt, in ihm vorhandene Spannungen gleichen sich nicht von selbst und schnell aus, er besitzt eine eigene Form. Im flüssigen Zu-

17) JANSEN, Inaug.-Diss. Leyden 1876; Beibl. 2, pag. 136. 18) ILOSVAY, Bull. Soc. chem. 37, pag. 294. 19) O. STRAUSS, J. d. Russ. Phys. Ges. 12, pag. 207; Beibl. 6, pag. 282; 20) O. E. MEYER, POGG. Ann. 148, pag. 549. 21) STEFAN, Wien. Ber. 65, pag. 323. 22) GRAHAM, Phil. Trans. 1846 u. 1849. 23) E. WIEDEMANN, Arch. de Gen. 56, pag. 277. 24) v. OBERMAYER, Carl. Rep. 13, pag. 156. 25) PULUJ, Wien. Ber. 4, Juli 1878, Beibl. III, pag. 461, Wien. Ber. 18, pag. 79, 9. Jan. u. 8. Mai und Beibl. 3, pag. 572. 26) L. MEYER, WIED. Ann. 16, pag. 394. 27) SCHUMANN, WIED. Ann. 13, pag. 1. 28) STEUDEL, WIED. Ann. 16, pag. 369. 29) KUNDT u. WARBURG, POGG. Ann. 145, pag. 337 u. 325; 146, pag. 177. 30) QUINCKE, POGG. Ann. 137, pag. 402. 31) STEFAN, Wien. Ber. 65, pag. 323. 32) PULUJ, Wien. Ber. März u. April 1877. Beibl. II., pag. 460. 33) BAUMGÄRTNER, Wien. Ber. 75, Carl. Rep. 13, pag. 525. Beibl. 1, pag. 55 u. 69. 34) STEFAN, Wien. Ber. 72 u. a. 35) HOORWEG, Arch. néerl. 11, pag. 131. Beibl. I., pag. 209. 36) BERTHELOT u. VIEILLE, C. R. 93, 18 u. 145. Beibl. 5, pag. 779; C. R. 94, pag. 101; Beibl. 6, pag. 171. 37) BUNSEN, POGG. Ann. 131, pag. 165. 38) A. W. HOFMANN, Ber. 3, pag. 660; Ber. 9, pag. 1151. 39) ANNAHEIM, Chem. Ber. 9, pag. 1151. 40) BUNSEN u. KIRCHOFF, POGG. Ann. 110, pag. 168. 41) PLATEAU, Mém. de Brux. 33, pag. 44; 16, pag. 35. 42) W. THOMSON, Ann. 157, pag. 54. 43) LORENTZ, POGG. Ann. 140, pag. 644. 44) BOLTZMANN, Wien. Ber. Mai 1877; Beibl. 2, pag. 457. 45) DE HEEN, Ann. de la Soc. sc. de Bruxelles 5, pag. 84; Beibl. 5, pag. 857. 46) MACH, Optisch-Akustische Versuche, Prag 1873. 47) MAXWELL, Proc. Roy. Soc. Lond. 22, pag. 46; POGG., Ann. 151, pag. 151. 48) KUNDT, WIED. Ann. 13, pag. 110. 49) ONNES, z. Th. in der unter 9 citirten Abhandlung, z. Th. Abhandlungen d. Akad. zu Amsterdam 1881; Beibl. 5, pag. 718. 50) AMAGAT, C. R. 85, pag. 27 u. 139; Beibl. I., pag. 488. 51) GRASSI, Ann. Chim. et Phys. [3] pag. 31. 52) PETTERSON, Nova acta Reg. Soc. Upsala [3] 1879; Beibl. 4, pag. 267. 53) BOSSCHA, POGG. Erg. 5, pag. 444. 54) WÜLLNER, POGG. Ann. 153, pag. 441. 55) DE HEEN, Mem. cour. de l'Acad. Belg. 31; Beibl. 5, pag. 104. 56) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 221. 57) PRIBRAM und HANDL, Wien. Ber. 78, Juni 1875, Beibl. 3, pag. 329; Wien. Ber. 80, 13. Juni 1879; Beibl. 4, pag. 16; Wien. Ber. 84, pag. 717; Beibl. 6, pag. 167. 58) POISEUILLE, Ann. Chim. [3] 7, pag. 50. 58a) SPRUNG, POGG. Ann. 159, pag. 1. 59) SLOTTE, WIED. Ann. 14, pag. 13. 60) RELLSTAB, Inaug.-Diss. Bonn: 1868. 61) GEROUT, C. R. 83, pag. 1291. Beibl. 1, pag. 116. 62) BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. [3] 30, pag. 232. 63) O. LEHMANN, Z. S. f. Krystgr. 1, pag. 97; Beibl. 1, pag. 481. 64) HOOKE, Phil. Trans. Lond. 1679. 65) KOHLRAUSCH u. LOOMIS, POGG. Ann. 141, pag. 481. 66) PISATI, Gaz. Chim. Ital. 6 u. 7; Beibl. 1, pag. 305. 67) Vergl. unter anderen KIRCHHOFF, POGG. Ann. 108, pag. 368. 68) VOGEL, H. W., POGG. Ann. 111, pag. 229. 69) LOTH. MEYER, Mod. Theorien d. Chem. I., pag. 144. 70) POISSON, Mem. Acad. d. Sciences 8. 71) WERTHEIM, Ann. Chim. et Phys. [3] 23; POGG. Ann. 78. 72) EXNER, Preisschrift der Wien. Akad. 1873. 73) FIZEAU, POGG. Ann. 123, pag. 515; 126, pag. 611; 128, pag. 564; 132, pag. 292; 135, pag. 372. 74) MATTHIESEN, POGG. Ann. 130, pag. 50. 75) KOPP, Ann. 93, pag. 129. 76) E. MITSCHERLICH, POGG. Ann. 1., pag. 125; 10, pag. 137. 77) F. PFAFF, POGG. Ann. 104, pag. 171; 107, pag. 148. 78) BECKENKAMP, Z. S. f. Kryst. 5, 436, pag. 450; Beibl. 6, pag. 80. 79) ERMAN, POGG. Ann. 9, pag. 537. 80) SPRING, Bull. Acad. Belg. [2] 39, pag. 548. 81) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 3, pag. 231. 82) MAZZOTTO, Atti R. Acc. delle sc. Torino 17, 26 pp. 83) BELLATI u. ROMANESE, N. Cim. [3] 8, pag. 215; Beibl. 5, pag. 179. 84) RODWELL, Proc. Roy. Soc. 31, pag. 291; Beibl. 5, pag. 343, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 23; Beibl. 5, pag. 495; Proc. Roy. Soc. 25, pag. 280 u. 292; Beibl. 1, pag. 184 u. 187; Proc. Roy. Soc. 28, pag. 284; Beibl. 3, pag. 477. 85) STEFAN, POGG. Ann. 154, pag. 316. 86) SPRING, Bull. Acad. Belg. 2. 45, pag. 746; Beibl. 2, pag. 533. 87) SPRING, Beibl. 6, pag. 440. 88) GRAHAM, POGG. Ann. 123, pag. 529.

stand nimmt er, wenn er äusseren Kräften entzogen ist, eine Kugelgestalt an. Befindet er sich in einem Gefäss, so schmiegt er sich bei hinlänglicher Grösse an die Wandung desselben, und ist er z. Th. von einer freien Oberfläche begrenzt, so steht diese senkrecht auf der Richtung der auf ihn wirkenden Kräfte; die freie Oberfläche ist eine horizontale Ebene, wenn die wirkende Kraft die Schwere, ein Umdrehungsparaboloid, wenn die Flüssigkeit in einem cylindrischen, rotirenden Gefäss enthalten ist. Spannungen gleichen sich in den Flüssigkeiten schnell aus. Im gasförmigen Zustand endlich erfüllt der Körper das ihn einschliessende Gefäss vollkommen und giebt noch schneller als im flüssigen Zustande Spannungen nach.

Die am meisten verbreitete Anschauung von der Materie ist die atomistische. Nach ihr besteht die Materie nicht aus einem den Raum continuirlich erfüllenden Substrat, sondern aus discontinuirlichen durch mehr oder weniger grosse Zwischenräume von einander getrennten Massenelementen. Diese sind selbst wieder zweierlei Art; die einen stellen die Materie im engeren Sinne dar, die andern bilden dagegen den zur Erklärung der Lichterscheinungen angenommen Lichtäther. Zwischen der gewöhnlichen Materie und dem Lichtäther finden Wechselwirkungen statt und zwar setzt man meist voraus, dass die eigentlichen materiellen Theilchen gegen einander und gegen die Aethertheilchen Anziehungen ausüben; dass dagegen die Aethertheilchen einander abstossen. Die letzteren denkt man sich um die ersteren atmosphärenartig gelagert. Was in den Erscheinungen zur Geltung kommt, ist das von einer Aetherhülle umgebene materielle Theilchen, beide zusammen heissen auch kurzweg Molekül im physikalischen Sinne. Bei grösseren Entfernungen der einzelnen Theilchen überwiegen die Anziehungen, so schon bei den Abständen, wie sie die Theilchen in Gasen besitzen, in kleineren dagegen die Abstossungen.

Ein homogener Körper baut sich zunächst aus einer grossen Zahl unter einander identischer Theile auf, die etwa durch blosse Vergrösserung des von dem Körper eingenommenen Raumes nicht weiter zerfällt werden können, sondern deren Abstände sich allein dabei verändern. Wir bezeichnen diese Theile als Moleküle. Die Moleküle stellen das bei physikalischen Vorgängen in soweit Unveränderliche dar, als bei ihnen die Masse nicht verändert werden kann. Jedes einzelne dieser Moleküle können wir uns von einer besonderen Aetheratmosphäre umgeben denken, die eine allzu grosse Annäherung eines zweiten an das erste verhindert und so dasselbe als Individuum charakterisirt.

Durch Erhitzen oder chemische Veränderungen gelingt es indess diese Moleküle in vielen Fällen selbst wieder zu spalten und zwar häufig in heterogene Stoffe, die eventuell selbst wieder zerlegbar sind. Die Zahl der verschiedenartigen Formen der Materie, in die bisher die sämmtlichen Stoffe haben zerlegt werden können, und die selbst sich bisher als unzerlegbar erwiesen haben, beträgt etwa 70.

Sie heissen Elemente. Die kleinsten Mengen dieser Elemente, die überhaupt vorkommen können, heissen Atome; sie sind nach der gewöhnlichen Anschauung die letzten Theile, in die die Materie auflösbar ist und können wir sie etwa als continuirliche Massen uns vorstellen. Alle Gründe, die bisher für die Zerlegbarkeit dieser Elemente vorgebracht worden, sind wesentlich naturphilosophischer Natur, oder auf ziemlich vage, nicht einmal stets logisch richtige Analogie-Schlüsse gegründet. Ausgeschlossen ist natürlich a priori eine weitere Zerlegbarkeit derselben nicht.

Nimmt man in einem rechtwinkligen Coordinatensystem als Abscissen die Atomgewichte (s. unter Atomtheorie), als Ordinaten dagegen verschiedene physi-

kalische Eigenschaften der Elemente, so zeigt sich, dass letztere eine periodische Function der ersteren sind, d. h. dass, wenn man die betreffenden Punkte mit einander verbindet, die Curve erst steigt, dann wieder sinkt, dann wieder steigt u. s. f. Für die Atomvolumina werden wir unter Dichte die betreffende Curve geben.

Zwischen den Atomen, die das Molekül zusammensetzen, treten anziehende, die sogen. chemischen, Kräfte auf, die den Zusammenhang derselben bedingen. Selbst in den Molekülen der Elemente sind meist wenigstens zwei Atome enthalten, nur Quecksilber und Cadmium, und bei hohen Temperaturen einige andere, machen eine Ausnahme.

Für dasselbe Element kann je nach den Umständen das Molekül aus einer verschiedenen Zahl von Atomen bestehen. Im Sauerstoffmolekül sind zwei, im Ozonmolekül 3 Atome O, im Schwefelmolekül bei niedriger Temperatur 6, bei höherer nur 2 Atome S vereint.

Die Moleküle befinden sich nicht in Ruhe, sondern nach der auf rein mechanische Principien gegründeten mechanischen Wärmetheorie in Bewegungen, deren Stärke mit steigender Temperatur wächst. Diese Bewegung ist eine mehrfache. Einmal bewegt sich der Schwerpunkt der Moleküle im Raum, er besitzt eine translatorische Bewegung, daneben entstehen aber durch die Zusammenstösse der Moleküle schwingende und rotirende Bewegungen um denselben, deren Stärke gleichfalls mit steigender Temperatur zunimmt, und deren relative lebendige Kraft im Verhältniss zu derjenigen der ersteren sich bei Gasen (s. spec. Wärme) leicht bestimmen lässt.

Diese rotatorischen und oscillatorischen Bewegungen können zu einer Zersetzung der Moleküle führen. Da ihre lebendige Kraft wie die der translatorischen mit steigender Temperatur wächst, so steigern sich die Centrifugalkräfte, die die Atome, entgegen den chemischen zwischen ihnen wirkenden anziehenden Kräften, auseinander zu reissen streben und es bei hinlänglich gesteigerter Temperatur auch thun.

Ausser der Bewegung der materiellen Theile im Molekül treten auch noch solche in den Aetherhüllen auf, die sich als Licht und strahlende Wärme bemerkbar machen.

Je nach der Art, in der die Bewegungen erfolgen, erklären sich die verschiedenen Aggregatzustände. In den Gasen bewegen sich die einzelnen Moleküle im Wesentlichen in gerader Richtung frei durcheinander hin. Die Abstände derselben sind relativ gross, an jede Stelle des Raumes treten fort und fort neue Theilchen, dadurch werden die ungleichförmigen, die Spannungen bedingenden Anordnungen schnell wieder aufgehoben.

Bei den Flüssigkeiten treten zu den fortschreitenden Bewegungen noch oscillirende um mittlere Gleichgewichtslagen, der Wechsel der Moleküle an derselben Stelle geht langsamer vor sich, da in Folge der geringen Entfernung der einzelnen Moleküle diese bei ihrer Bewegung sich zwischen einander hindurchdrängen und wälzen müssen.

Man hat mehrfach und noch ganz neuerlich (1) behauptet, dass die molekularen Bewegungen dadurch direkt wahrnehmbar würden, weil kleine in den Flüssigkeiten suspendirte Theilchen unter dem Mikroskop schwingende Bewegungen auszuführen scheinen, die von den Stössen der Moleküle der Flüssigkeit hervorgerufen würden. NÄGELI (2) berechnet aber aus den Daten für die Gewichte der Moleküle und denen der kleinsten Spaltpilze, deren Grösse gerade an der

Grenze der Sichtbarkeit liegt, dass letztere von ersteren eine Geschwindigkeit erhalten würden, die höchstens so gross als die des Stundenzeigers einer Taschenuhr wäre, während die gewöhnlichen Sonnenstäubchen 50 Millionen mal langsamer sich als derselbe bewegen würden. Eine Summation der Bewegungen kann schon deshalb nicht entstehen, weil an einer Stelle des Raumes die Bewegungen der Moleküle nach allen Richtungen gleichmässig vertheilt sind und auf die Oberfläche eines solchen Spaltpilzes gleichzeitig eine grössere Zahl von Molekülen prallt. Die beobachteten Bewegungen rühren entweder von Capillarkräften her oder von Strömungen, die von kleinen unter allen Umständen auftretenden Temperaturdifferenzen bedingt sind. Dass mit zunehmender Temperatur die Bewegung zunimmt, ist hiernach von selbst klar, ebenso dass sie bei kleinen Theilchen lebhafter als bei grossen ist.

Bei den festen Körpern endlich finden nur noch Oscillationen um eine mittlere Gleichgewichtslage statt. Bei den Uebergangszuständen, wie den zähen Körpern haben wir ein Gemenge von Molekülen; solche, die sich wie diejenigen der Flüssigkeiten und solche wie die der festen Körper verhalten. Daraus erklären sich die einzelnen auftretenden Erscheinungen[1]).

Der Druck, den ein der Schwere entzogener, in einem Gefäss vollkommen eingeschlossener Körper auf die Wandungen dieses ausübt, hängt z. Th. ab von der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle, die beim Aufprall ihre Richtungen ändern. Bei demselben Körper, etwa 1 Kilogrm. Gas, ist der Druck um so grösser, je grösser die Zahl der Stösse und je heftiger dieselben sind. Diese beiden Grössen sind selbst aber wieder bedingt durch das Volumen der gegebenen Masse und ihre Temperatur. Weiter sind für den Druck aber noch maassgebend die zwischen den Molekülen selbst wirkenden Kräfte, die durch den Abstand derselben und eventuell die Bewegung der einzelnen Theilchen bestimmt sind, also gleichfalls durch Volumen und Temperatur. Zwischen dem Druck p, der Temperatur t und dem Volumen v muss daher eine Beziehung bestehen, die durch die sogen. Zustandsgleichung ausgedrückt ist. Die unter verschiedenen Umständen statthabenden Zustandsänderungen stellt man oft graphisch dar durch eine sogen. Zustandscurve, indem man als Abscissen die Volumina, als Ordinaten die Drucke wählt. Die Ermittelung der Zustands-Gleichung ist eine der Hauptaufgaben der Physik, an die sich als weitere Aufgabe die Feststellung der zu bestimmten Zustandsänderungen nöthigen Wärmemengen schliesst. Die mathematische Form der Zustandsgleichung selbst ist bedingt durch die allgemeinen Eigenschaften, den Aggregatzustand, des Stoffes, für den sie gilt; die Constanten aber, die in derselben auftreten und die von Stoff zu Stoff sich ändern, sind von der Natur der Moleküle selbst abhängig und charakterisiren sie. Dieselben aufzufinden und ihre Abhängigkeit von der chemischen Constitution zu ermitteln ist eines der Ziele der physikalischen Chemie.

Drei Hauptformen der Zustandsänderungen interessiren uns hier.

---

[1]) CROOKES (3) u. A. haben neuerdings den Zustand sehr verdünnter Gase als einen vierten Aggregatzustand, »den der strahlenden Materie«, bezeichnet und denselben dadurch charakterisiren wollen, dass die Abstände der Moleküle von derselben Grössenordnung seien wie die Dimensionen des Gefässes, in dem das Gas enthalten ist. Dies ist schon deshalb nicht stichhaltig, weil wir stets das Gefäss uns so gross denken können, dass das Verhältniss zwischen Molekülabstand und Dimensionen des Gefässes constant bleibt. Nur die Verhältnisse zwischen den Dimensionen der Moleküle und ihren Abständen können bei der Definition eines Zustandes überhaupt in Betracht kommen. Ueber einige weitere Einwände gegen die strahlende Materie s. E. WIEDEMANN (4).

1. p ist constant, dagegen t und v sind variabel, d. h. man bestimmt die Veränderungen des Volumens mit veränderter Temperatur, also die Ausdehnung. Der Ausdehnungscoefficient stellt die Aenderung des Volumens bei einer Temperaturerhöhung um 1^c dar; das Volumen bei einer bestimmten Temperatur, meist 0° wird = 1 gesetzt.

2. t ist constant, p und v ändern sich, d. h. man untersucht die Volumenänderungen, die eintreten, wenn der Druck sich ändert, also die Compressibilität. Man nennt die hier zu zeichnende Zustandscurve die Isotherme. Als Compressibilitätscoefficienten bezeichnet man die Aenderung der Volumeneinheit, wenn der Druck um die Einheit (eine Atmosphäre oder ein Meter Quecksilberdruck) sich ändert.

3. v ist constant, dagegen ändert sich p und t, man bestimmt die Druckänderung, die eintritt, wenn die Temperatur um 1° erhöht wird, dabei wird der Druck bei 0° gleich 1 gesetzt. Der erhaltene Werth heisst Spannungscoefficient[1]).

Wir werden hier nur die Zustandsgleichungen betrachten, ohne die Wärmemengen, die bei Zustandsänderungen auftreten oder verbraucht werden, zu berücksichtigen (über letztere s. Wärme).

Von den Methoden werden wir nur die für den Chemiker wichtigen, also z. B. nicht die Bestimmungen des Ausdehnungscoefficienten oder des Spannungscoefficienten bei Gasen behandeln.

Zunächst betrachten wir die Gase, dann die Flüssigkeiten und festen Körper, endlich die Vorgänge beim Uebergang aus dem einen Zustand in den anderen.

Gase.

Wir betrachten zuerst die Zustandsgleichung und damit zusammenhängend die kritische Temperatur etc.

Die im Allgemeinen die Eigenschaften der Gase zeigenden Körper werden wieder in dreifacher Weise bezeichnet. Man unterschied permanente und nicht permanente Gase; die ersteren sollten sich weder durch Druckerhöhung noch durch Temperaturverminderung in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandeln lassen. Man zählte dahin N, O, CO, H, u. a. m. Dieselben sind indess neuerdings von PICTET (5) und CAILLETET (6) condensirt worden, doch behält man für sie noch immer den alten Namen bei.

Als Dampf bezeichnet man ein Gas, das schon bei relativ kleinem Druck, resp. kleinen Druckänderungen aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen übergeführt werden kann.

Für die permanenten Gase lassen sich für mittlere Drucke und Temperaturen sehr angenähert die sämmtlichen experimentell festgestellten Beziehungen zwischen p, v und t darstellen durch die Gleichung

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t).$$

Setzt man $t = constans$, so folgt ohne Weiteres das MARIOTTE-(BOYLE)'sche Gesetz, dass die Volumina umgekehrt wie die Drucke sich verhalten. Setzt man v oder p constant, so wachsen p oder v proportional mit t, der Spannungs- und Ausdehnungscoefficient haben dabei denselben Werth α, der ausserdem für alle Gase nahezu derselbe $\frac{1}{273} = 0{\cdot}00366$ ist; es ist dies das GAY-LUSSAC(CHARLES')sche Gesetz. Für einige Gase sind im Folgenden die genaueren Spannungscoefficienten angegeben, multiplicirt mit 10^2:

---

1) Früher nannte man den Ausdehnungscoefficienten Ausdehnungscoefficienten bei constantem Druck, den Spannungscoefficienten Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volumen.

Wasserstoff	0·3668	Kohlensäure	0·3687
Stickstoff	0·3668	Schwefelige Säure	0·3845.

Die obige Formel dient dazu bei Analysen und Volumenbestimmungen aus dem bei einem Drucke p und einer Temperatur t gemessene Volumen v einer bestimmten Gasmenge, das der betreffenden Gasmenge entsprechende Volumen bei einem Druck p_0 meist dem der Atmosphäre = 760 Millim. und einer Temperatur von 0° zu berechnen.

Es ist nämlich

$$v_0 = \frac{pv}{p_0(1 + \alpha t)}.$$

Aus der kinetischen Gastheorie in ihrer einfachsten Form, bei der man annimmt, dass die Moleküle ausdehnungslos sind, alle sich mit derselben Geschwindigkeit bewegen und keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben, folgt ohne Weiteres, wenn man $\frac{1}{\alpha} + t = T$ schreibt

$$pv = \frac{2}{3} \Sigma \frac{mu^2}{2} = \alpha p_0 v_0 T;$$

hierin ist m die Masse eines Moleküles, u seine Geschwindigkeit, Σ bedeutet, dass über alle einzelnen Moleküle summirt werden soll, p_0 und v_0 sind Druck und Volumen für $t = 0$. Nimmt man an, dass das Gas bis zu den niedrigsten Temperaturen dem MARIOTTE'schen und GAY LUSSAC'schen Gesetze folgt, nimmt man also eine Art ideellen Gases, so ergiebt sich, dass $\Sigma\frac{1}{2}mu^2$ Null wird für eine Temperatur $T = 0$ oder $t = -\frac{1}{\alpha} = -273°$. Dann wird aber u selbst $= 0$, d. h. die lebendige Kraft der Theilchen wird Null, ihre Bewegung hört auf. Man bezeichnet diese Temperatur mit dem Namen der absoluten Null-Temperatur und rechnet von ihr an die absoluten Temperaturen, die also etwa $273 + t°$ C. sind. Die lebendige Kraft der Gastheilchen ist dieser absoluten Temperatur proportional.

Aus der obigen Gleichung, dem bekannten Gewicht eines Cc. Luft bei einem bestimmten Druck lässt sich aus folgender Gleichung die Geschwindigkeit u berechnen:

$u = \sqrt{3g\alpha p_0 v_0 T}$ (g ist die Beschleunigung durch die Schwerkraft).

Für die folgenden Gase hat u die beistehenden Werthe in Metern:

Luft = 485, Stickstoff = 492, Sauerstoff = 461, Wasserstoff = 1848.

Wenn die einzelnen Theilchen der Gase aufeinander prallen, so ändern sich ihre Geschwindigkeiten, es können daher nach den Gesetzen des Stosses nicht alle dieselbe Geschwindigkeit behalten, sondern es sind Moleküle vorhanden mit einer Geschwindigkeit Null und andere, die eine sehr grosse Geschwindigkeit haben. Solche, die die oben berechnete Geschwindigkeit u haben, werden relativ häufig, freilich nicht am häufigsten vorkommen; MAXWELL (7) hat für das Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten unter den verschiedenen Molekülen die Formel

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2}$$

aufgestellt. Dabei ist die Zahl der Moleküle, welche die am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit besitzen, = 1 gesetzt. y bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, dass eine Geschwindigkeit x auftritt, ist also der Bruch, der angiebt, ein Wievieltel der sämmtlichen Moleküle die Geschwindigkeit x haben. Oft stellt man diese Verhältnisse geometrisch durch eine Curve dar, deren Abscissen die Geschwindigkeiten, deren Ordinaten die Wahrscheinlichkeiten sind. Ein ent-

sprechendes Vertheilungsgesetz muss für die innerhalb des Moleküls befindlichen Bewegungen gelten.

Aus dem MARIOTTE'schen Gesetz, der kinetischen Gastheorie sowie der Thatsache, dass beim Mischen zweier chemisch gegeneinander indifferenter Gase keine Wärmeentwicklung auftritt, leitet sich nach MAXWELL (8) unmittelbar das für die Chemie fundamentale AVOGADRO'sche Gesetz ab, nach dem bei allen Gasen in gleichen Volumen, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Moleküle vorhanden sind. Danach ist dasselbe als eine nicht allein auf empirischer Grundlage beruhende Regelmässigkeit zu betrachten.

Das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz giebt die Beobachtungen nur angenähert wieder, wie auch die zu seiner theoretischen Ableitung gemachten Annahmen nur vorläufige waren. Später ist gezeigt worden, dass wenn man einmal auf die räumliche Ausdehnung der Moleküle, also das von ihnen erfüllte Volumen und weiter auf die Anziehungskräfte, die zwischen ihnen thätig sind, in strenger Weise Rücksicht nimmt, man zu einer Formel folgender Gestalt gelangt:

$$R \cdot T = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b).$$

R ist eine von der Wahl der Einheiten abhängige Constante, a und b sind von der Natur des Körpers abhängige Constanten.

Diese Gleichung unterscheidet sich von der früheren einmal darin, dass sich von den Gesammt-Volumen v des Gases ein Volumen b subtrahirt, das ein Vielfaches (4faches nach VAN DER WAALS) (9) des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes ist. Weiter tritt zu dem äusseren Druck p noch ein Druck $\frac{a}{v^2}$ hinzu. Dieser rührt daher, dass die im Innern des Gases gelegenen Theilchen die an der Oberfläche befindlich in Folge ihrer Anziehungskräfte nach innen zu ziehen streben.

Nach dieser Gleichung[1]), die die beobachteten Thatsachen in sehr vollkommener Weise darstellt und von allen auftretenden Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz Rechenschaft zu geben vermag, ist der Ausdehnungs- und Spannungscoefficient nicht mehr unabhängig vom Druck und ersterer auch nicht mehr von der Temperatur[2]). Aus diesen Abweichungen lassen sich die Grössen a und b berechnen. Ein anderer Weg beruht auf den bei der sogen. »kritischen Temperatur« auftretenden Phänomenen.

Erfüllt ein Dampf von constanter Temperatur ein Volumen v vollkommen und steigert man den Druck p, so verringert sich v zunächst etwa entsprechend dem MARIOTTE'schen Gesetz, ohne dass ein Niederschlag von Flüssigkeit einträte. Allmählich wird aber die Volumenabnahme bei gleichem Druckzuwachs relativ immer grösser und grösser, bis endlich eine Condensation eines Theiles des Dampfes eintritt. Bei constantem Druck gelingt es dann die ganze Dampfmenge in eine Flüssigkeit zu verwandeln. Bei noch weiter gesteigertem Druck nimmt das Volumen wieder langsam ab, entsprechend der geringeren Compressibilität der Flüssigkeit. Der Druck, bei dem die Condensation eintritt, heisst das Maximum der Spannkraft des Dampfes für die betreffende Temperatur.

---

[1]) CLAUSIUS (9a) hat die obige Gleichung etwas modificirt und derselben folgende Gestalt gegeben

$$p = R\frac{KT}{v - \alpha} - \frac{K}{T(v + \beta)^2},$$

wo α, β und K Constante sind.

[2]) Für praktische Reductionen genügt indess die einfache Formel vollkommen.

Die Versuche zeigen, dass der Unterschied der Volumina, bei denen bei einer bestimmten Temperatur die gesammte Masse des Körpers eben noch im gasförmigen Zustande und schon ganz in dem flüssigen sich befindet mit steigender Temperatur immer kleiner wird, und endlich bei einer bestimmten Temperatur, »der kritischen Temperatur«, vollkommen verschwindet. Da aber eben durch diesen Unterschied in den Volumen allein ein Unterschied in den Aggregatzuständen bedingt ist, vorausgesetzt, dass die Moleküle im flüssigen und gasförmigen Zustand identisch sind, so lässt sich, bei dieser Temperatur und allen höheren, gasförmiger und flüssiger Zustand nicht mehr unterscheiden.

Der Druck, bei dem bei einer unendlich wenig niedrigeren Temperatur als der kritischen T die Condensation beginnt, heisst »der kritische Druck P«, das Volumen, welches dann die Gewichtseinheit der Flüssigkeit einnimmt, »das kritische Volumen V«, und es ist:

$$(1 + \alpha T) = \frac{8}{27}\,\frac{a}{(1 + a)}\,\frac{1}{b(1 - b)}; \quad P = \frac{a}{27 b^2}; \quad V = 3b$$

Eine Condensation kann nur eintreten, wenn die Temperatur des Dampfes unterhalb der kritischen gelegen ist. Die Abkühlung kann entweder direkt erfolgen durch Eintauchen in Kältegemische etc. oder aber durch plötzliche Ausdehnung des vorher stark comprimirten Gases, ein Kunstgriff, der von CAILLETET (6) zur Condensation von Sauerstoff, Stickstoff etc. verwandt worden ist. Das Gas leistet dann eine äussere Arbeit, indem es die umgebende Luft zurückdrängt, und entnimmt die dazu nöthige Wärmemenge aus dem in ihm selbst enthaltenen Wärmevorrath.

Ein einfacher Versuch zur Demonstration, dass bei sehr wenig verschiedenem Volumen ein Körper sowohl im Dampf als im Flüssigkeitszustand sich befinden kann, ist nach LADENBURG (10) folgender: Man füllt ein starkwandiges Glasrohr von etwa 1—4 Millim. innerer Weite zu zwei Drittel mit Aether resp. schwefliger Säure und erhitzt es. Bei etwa 180° verschwindet die Grenze zwischen Dampf und Flüssigkeit. Bei einer Abkühlung treten plötzlich Nebel auf, die sich zur Flüssigkeit verdichten. Man gewinnt so die kritische Temperatur. Eine Bestimmung dieser allein genügt aber nicht da zur Bestimmung von a und b zwei der drei kritischen Grössen ermittelt sein müssen.

Auf eine Besprechung der zur Bestimmung der drei kritischen Grössen dienenden Methoden weiter einzugehen, würde zu weit führen, sie sind wesentlich physikalischer Natur, die einfachste, wenn auch nicht genaueste ist die von AVENARIUS (11) und SAJOTSCHEWSKI (12) in Anlehnung an die von DRION benutzte. Der Apparat bestand aus zwei dickwandigen Glasröhren, die mittelst eines eisernen Klotzes verbunden waren (s. Fig.). ab enthält die Flüssigkeit, die in eg durch Quecksilber abgeschlossene Luft dient als Manometer, man erwärmt abc in einem Luftbade und bestimmt die Temperatur und den Druck, bei dem die Grenze zwischen der Flüssigkeit und dem darüber stehenden Dampf verschwindet[1]).

(C. 2.)

Die folgende Tabelle enthält die sämmtlichen bisher für die kritische Temperatur und Druck T und P und a und b gefundenen Werthe. Volumeneinheit ist das Volumen bei 0° unter dem Druck einer Atmosphäre, der Druckeinheit.

[1]) Zu beachten ist, dass eine genaue Bestimmung der obigen Grössen nur bei Berücksichtigung der sehr zahlreichen Fehlerquellen geschehen kann (Beimengung von Spuren von Luft etc.), was bei den meisten bis jetzt ausgeführten Untersuchungen nicht der Fall ist, so z. B. wohl auch bei denen von PAWLEWSKI (13).

Namen		T	P	$10^4 a$	$10^5 b$
Wasserstoff[1])	W.	—	—	0	69
Luft[1])	W.	— 158	24,5	28,8	200
Kohlensäure	A.	30,9	73	87,4	200
Aether	S.	190	36,9	324	575
Schwefelkohlenstoff	S.	271,8	74,7	219	334
Schweflige Säure	S.	155,4	78,9	123	249
Alkohol	S.	234,2	62,1	236	374
Chloräthyl	S.	182,6	52,6	227	397
Benzol	S.	280,6	49,5	438	513
Aceton	S.	232,8	52,2	273	444
Aethylacetat	S.	239,8	42,6	348	550
Chloroform	S.	260	54,9	287	444
Aethylformiat	S.	230	48,7	304	480
Methylacetat	S.	229,8	57,6	248	390
Diäthylamin	S.	220	38,7	355	580
„	Av.	222,8	38,7		
Stickoxydul	J.	36,4	73,07	74,2	194
Aethylen	W.	9,2	58	77,8	223
Chlorwasserstoff	Ad.	51,25	86	69,5	173
Acetylen	Ad.	37	68	80,2	209
Chlorkohlenstoff	H.	277,9	58,1	297	436
Kohlenoxysulfiid	I.	150°			
Chlor	L.	148°.			

A. = Andrews (14); Av. = Avenarius (11); S. = Sajotschewski (12); W. = van der Waals (9); Ad. = Andsell (15); H. = Hannay (16); J. = Janssen (17); I. = Ilosvay (18); L. = Ladennburg (10).

Dass die Grösse *a*, d. h. der durch die Anziehung der Moleküle bedingte Druck, bei dem Wasserstoff Null oder doch sehr klein ist, kann uns bei seinem kleinen Molekulargewicht nicht überraschen; im Allgemeinen haben für Körper mit grossem Molekulargewicht auch die Grössen *a* grössere Werthe. Das Volumen der Moleküle kann natürlich auch für den Wasserstoft nicht verschwinden, wenn es auch relativ klein ist.

Für die kritischen Temperaturen, besonders organischer Körper, stellt Br. Pawlewski (13) folgende Sätze auf, kritische Drucke sind nicht bestimmt:

1. Die kritischen Temperaturen (T) homologer Verbindungen unterscheiden sich von ihren Siedetemperaturen um eine constante Differenz und können durch den einfachen Ausdruck:

[1]) Für den Wasserstoff sind die Berechnungen wegen des kleinen Werthes von *a* nur schwierig auszuführen. Den Werth von T nach den Versuchen von Pictet zu — 150° anzunehmen, dürfte kaum statthaft sein. Für einige Gase hat neuerdings Sarrau (13a) aus Versuchen von Amagat (13b) die Constanten der Clausius'schen Formel und die Grössen T und P, sowie das kritische Volumen v_c berechnet und findet

Namen	$K \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^{-6}$	$\beta \cdot 10^{-6}$	$v_c \cdot 10^{-6}$	T	p
Wasserstoff	551	887	—430	1801	—174,2°	98,9
Stickstoff	4464	1359	+263	4603	—123,8	42,1
Sauerstoff	5475	890	686	4042	—105,4	48,7
Sumpfgas	9295	1091	840	4953	— 75,7	46,8
Kohlensäure	20920	866	949	4496	+ 32.6	77,0
Aethylen	26880	967	1919	6739	+ 1,5	43,5

$$T = t + Constans,$$

in welchem t den Siedepunkt darstellt, bezeichnet werden. 2. Isomere Ester besitzen gleiche oder sehr nahe gleiche kritische Temperaturen. Bei anderen isomeren Verbindungen ist dies nicht der Fall. 3. Körper, in welchen sogen. doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, besitzen erheblich höhere kritische Temperaturen als ihre isomere Substanzen ohne derartige Bindungen. 4. Die kritische Temperatur T_m einer Mischung zweier Flüssigkeiten kann ausgedrückt werden durch die Formel:

1. $$T_m = \frac{nT + (100 - n)T'}{100},$$

in welcher n und $(100 - n)$ das procentische Mischungsverhältniss der Bestandtheile, T und T' die kritischen Temperaturen derselben bedeuten. 5. Die Formel 1. gestattet es, die kritischen Temperaturen von Körpern mit hohen Siedepunkten aus leichter flüchtigen Gemischen zu ermitteln. Es ist nämlich

2. $$T' = \frac{100\,T_m - nT}{100 - n},$$

wo T' die kritische Temperatur des höher siedenden Bestandtheiles bedeutet. Diesen Satz hat auch O. STRAUSS (19) aufgestellt.

6. Es kann auch die procentische Zusammensetzung von Mischungen aus ihren kritischen Temperaturen, wenn zugleich diejenigen ihrer Bestandtheile bekannt sind, ermittelt werden. Denn es ergiebt sich die procentuale Gewichtsmenge n einer der Componenten aus der Formel 1. durch den Ausdruck:

3. $$n = 100\left(\frac{T_m - T'}{T - T'}\right).$$

Die kritische Temperatur des Wassers hat sich bis jetzt experimentell noch nicht bestimmen lassen. Das Wasser zersetzt das Glas nach PAWLEWSKI schon bei 240°, und lösen ebenso auch Gemische von Wasser mit niedriger siedenden Bestandtheilen, z. B., Alkohol das Glas auf.

Die VAN DER WAALS'sche Formel stellt die Versuche nicht mehr dar, sobald der mittlere Abstand der Theilchen unter ein gewisses Vielfaches ihres Molekulardurchmessers sinkt, indem dann die Premissen für ihre theoretische Herleitung nicht mehr erfüllt sind und weiter nicht bei nahezu gesättigten Dämpfen. Hier ist wohl einmal das Gas nicht mehr als homogenes Ganzes zu betrachten und weiter machen sich hier die störenden Einflüsse der Wände geltend. Die von diesen ausgeübten Anziehungskräfte genügen bereits, einen Theil des Dampfes in Flüssigkeit zu verwandeln (s. Absorption).

Eine Anzahl Dämpfe, so vor allem die Essigsäure und ihre Derivate, wenn eine Substitution in der Acetylgruppe stattfindet, zeigen nahe dem Siedepunkte s eine anormale Dampfdichte δ, die bei dem Drucke p bestimmt werde, oder, was dasselbe ist, starke Abweichungen von dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze, so findet man, wenn die normale Dampfdichte d ist, bei den Temperaturen t:

Ameisensäure		Essigsäure		Monochloressigsäure	
	$s = 119$		$s = 101$		$s = 188$
t	$d = 2{\cdot}08$	t	$d = 1{\cdot}59$	t	$d = 3{\cdot}28$
125	$\delta = 3{\cdot}20$	99·5	$\delta = 2{\cdot}52$ ($p = 690$)	203	$\delta = 3{\cdot}81$
171	$\delta = 2{\cdot}42$	111·5	$\delta = 2{\cdot}22$ ($p = 690$)	240	$\delta = 3{\cdot}44$
250	$\delta = 2{\cdot}08$	216	$\delta = 1{\cdot}61$ ($p = 690$)	270	$\delta = 3{\cdot}28$.

Dagegen zeigt sich, dass bei einer Substitution für das Hydroxyl oder den Hydroxylwasserstoff, z. B. durch Alkoholradicale, die Anomalie kaum mehr auftritt.

Ob wir es hier mit Dämpfen zu thun haben, die von dem AVOGADRO'schen Gesetz, was nicht wahrscheinlich ist, abweichen, oder ob Dissociationsvorgänge auftreten (s. w. u.), ist noch nicht völlig entschieden.

Wir behandeln jetzt:

Mittlere Weglängen, Dimensionen der Moleküle, innere Reibung, Wärmeleitung u. s. f.

An der Hand der kinetischen Gastheorie lassen sich noch in anderer Weise Eigenschaften der Moleküle bestimmen, nämlich einmal diejenigen Strecken, die ein Molekül zurücklegt, ohne auf ein anderes zu treffen, die sogen. mittlere Weglänge und ferner der relative Inhalt der von den einzelnen Molekülen eingenommenen Räume. Beide Grössen ergeben sich aus den Reibungscoefficienten der Gase.

Strömt durch ein enges Rohr ein Gas, so besitzen die in der Mitte desselben befindlichen Theilchen ausser der durch die Temperatur bestimmten Wärmebewegung noch eine Geschwindigkeit in der Richtung der Achse des Rohres, während die an der Wand befindlichen letztere gar nicht oder doch in weit geringerem Maasse haben. Fliegen in Folge der Wärmebewegung von der Wand aus nach der Mitte zu Theilchen, so werden sie durch die Stösse der in der Mitte befindlichen auch eine gewisse axiale Geschwindigkeit erhalten, während diese selbst einen Geschwindigkeitsverlust erfahren; das Gas fliesst daher langsamer aus, als wenn dies nicht einträte. Die Verzögerung der mittleren Theilchen ist um so grösser, von je weiter von der Mitte abgelegenen Punkten die einzelnen auf die axialen Moleküle treffenden kommen, d. h. je grösser die mittlere Weglänge ist. Sie legen aber um so kürzere Strecken ungestört zurück, je kleiner die Zwischenräume zwischen den Molekülen, je grösser diese selbst also sind. Die Grösse der Verzögerung oder der Reibung ist durch den Reibungscoefficienten η gegeben, der die verzögernde Kraft darstellt, die auf der Flächeneinheit entwickelt wird, wenn der Geschwindigkeitsunterschied auf der Längeneinheit senkrecht zur Achse gleich 1 ist.

Zur Bestimmung der Reibung dienen zwei wesentlich verschiedene Methoden. Bei der ersten lässt man die Substanz durch ein Capillarrohr strömen und bestimmt die Zeit, die ein bestimmtes Volumen braucht, um unter den gegebenen Verhältnissen dasselbe zu durchfliessen. Dabei hält man entweder, was das Rationellste ist, den treibenden Druck constant oder aber man trägt den Veränderungen desselben Rechnung, resp. man benutzt geradezu diese Aenderung, um einen Schluss auf die ausgeströmte Menge der Substanz (Gas) zu machen. Bei constantem treibendem Druck p_1, wenn am offenen Ende des Capillarrohres ein Druck p_2 wirkt, wird das in der Zeit t ausströmende unter dem Druck p gemessene Volumen, wenn R den Radius, l die Länge der Röhre bedeutet und π die bekannte LUDOLF'sche Zahl ist (20)

$$V = \pi \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p} \frac{R^4}{8\eta l} t.$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung ist vorausgesetzt: 1. Dass das Gas an den Wänden vollkommen ruht, ist dies nicht mehr der Fall, so wird

$$V_1 = \pi \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p \cdot 8\eta l} \left(R^4 + \frac{4\eta}{\varepsilon} R^3\right),$$

wo ε den sogen. Gleitungscoefficienten bedeutet. 2. Dass das austretende Gas eine unendlich kleine Geschwindigkeit besitzt, da sonst ein Theil des Ueberdruckes $p_1 - p_2$ zur Erzeugung von lebendiger Kraft verwandt wird (s. bei Flüssigkeiten).

Bei der zweiten Methode lässt man eine oder mehrere kreisförmige Platten, die horizontal in ihrem Mittelpunkt an einem vertikalen Faden aufgehängt sind, zwischen anderen gleichfalls horizontalen Platten schwingen. Zwischen der an der äussersten Oberfläche haftenden bewegten Gasschicht und der umgebenden ruhenden findet eine Reibung statt, die letztere dann in Bewegung setzt. Aus der allmählichen Abnahme der Schwingungsweite ergiebt sich der Reibungscoefficient.

Diese Methode empfiehlt sich unter gewissen Verhältnissen zur Untersuchung von Gasen und Dämpfen. Die Platten werden dabei in einen geschlossenen Raum gebracht, der vollkommen evacuirt wird, und in den dann die Dämpfe eingelassen werden.

Der Reibungscoefficient für Gase ist innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Dichte des Gases. So ändert sich der Reibungscoefficient der Kohlensäure, wenn sich ihre Dichte von derjenigen bei dem Druck einer Atmosphäre bis zum 500fachen dieser ändert, nur um 9 % des bei letzterem vorhandenen.

Die Reibungscoefficienten η ändern sich mit der Temperatur und hat man aus theoretischen Gründen η_t bei der Temperatur t dargestellt durch

$$\eta_t = \eta_0 (1 + \alpha t)^n \quad (21),$$

wo α der Ausdehnungscoefficient ist. Der Reibungscoefficient ist darnach der $n$ten Potenz der absoluten Temperatur proportional. Messungen sind besonders von GRAHAM (22), O. E. MEYER, E. WIEDEMANN (23), v. OBERMAYER (24), PULUJ (25), L. MEYER (26), SCHUHMANN (27) u. STEUDEL (28) angestellt worden. Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Resultate, dabei ist der Reibungscoefficient der Luft = 1 gesetzt.

	GRAHAM[1])	OBERMAYER[2])	KUNDT[3]) (29) u. WARBURG	O. PULUJ[4])
Sauerstoff	1·113	1·116		
Luft	1·000	1·000	1	1
Stickoxyd	0·977			
Stickstoff	0·971	0·988		
Kohlenoxyd	0·968	0·969		
Kohlensäure	0·840	0·824	0·840	
Stickoxydul	0·836	0·807		
Chlorwasserstoff	0·819			
Chlor	0·764			
Schweflige Säure	0·724			
Schwefelwasserstoff	0·685			
Sumpfgas	0·617			
Methylchlorid	0·608			0·548
Aethylen	0·574	0·492		
Ammoniak	0·568			
Cyan	0·563			
Aethylchlorid	0·550	0·530		
Methyläther	0·537			0·473
Wasserstoff	0·488	0·512	0·488	0·507
Wasser				0·517
Schwefelkohlenstoff				0·528
Aceton				0·414
Benzol				0·405
Aether				0·390.

1) bei 20° C. 2) bei 0°. 3) bei 0°. 4) bei 0°.

Für Dämpfe sind neuerdings eine Reihe von Messungen mittelst der Transpirationsmethode von L. MEYER und SCHUHMANN ausgeführt worden, und zwar bei Temperaturen, die dem Siedepunkt entsprechen. Die Berechnung ist bei den Fettsäuren einigen Schwierigkeiten unterworfen, da sie dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz nicht mehr folgen. In der Tabelle sind die gefundenen Werthe für $\eta \cdot 10^6$ wiedergegeben. Für die Säuren ist $\eta\, 10^6$ unter der Annahme berechnet, dass sie dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz, $\eta_1\, 10^6$ dagegen unter der Annahme, dass die Ausdehnung entsprechend den CAHOURS'schen Versuchen statthätte. Die Ueberschriften Methyl etc. geben an, dass die darunter stehenden Zahlen die entsprechenden Ester betreffen.

Säure	$\eta \cdot 10^6$	$\eta \cdot {}_1 10^6$	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensäure	112	—	173	156	159	172	160
Essigsäure	106	163	152	152	160	155	—
Propionsäure	118	—	150	158	153	164	158
Norm. Buttersäure	129	150	159	160	164	167	155
Isobuttersäure	121	—	152	151	153	158	155
Valeriansäure	134	—	163	165	167	154	—

Bei allen Estern transpirirt nach den obigen Werthen, also bei den Siedepunkten unter gleichem Druck, nahezu das gleiche Volumen. Da die Temperaturen aber verschieden sind, so entspricht dies nicht einer gleichen Anzahl von austretenden Molekülen.

Weitere Versuche galten Alkoholen, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, und fand V. STEUDEL für $\eta \cdot 10^6$ bei den resp. Siedepunkten:

Radical	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	135	—	—	245
Aethyl	142	—	183	216
Normales Propyl	142	146	184	210
Isopropyl	162	148	176	201
Normales Butyl	143	149	—	202
Isobutyl	144	150	179	204
Tertiäres Butyl	160	150	—	—

Die Reibungscoefficienten einer jeden Reihe homologer Körper sind beinahe gleich. Die etwas zu grosse Zahl für den secundären Isopropylalkohol (0·000161) ist noch nicht hinreichend festgestellt, ebenso der Werth 0·000160 für den tertiären Butylalkohol. Da indess die Formel (pag. 145) nicht mehr für die Versuchsbedingungen zu gelten scheint, so sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Chloride haben alle nahe den gleichen Reibungscoefficienten $\eta = 0{\cdot}000149$, die Bromide 0·000182, die Jodide 0·000210.

Ferner fand sich für $\eta \cdot 10^6$:

CH_2Cl – CH_2Cl	168	CH_2Br – CH_2Cl	221	$CHCl_3$	189
CH_2Cl_2 – CH_3	166 167	CH_2Cl – $CHCl_2$	181	CCl_4	195
CH_2Br – CH_2Cl	200	CH_3 – $CHCl_2$	190	$CHBr_3$	243.

Die Reibungscoefficienten der Säuren sind nicht grösser, wahrscheinlich etwas kleiner als die der ihnen isomeren Ester.

Der Exponent *n* (pag. 146) ist für verschiedene Gase sehr verschieden, für

Wasserstoff hat er den kleinsten Werth 0·70, für Aethylchlorid den höchsten bisher beobachteten Werth etwa 1·0, und haben daher Relationen zwischen den bei einer Temperatur für verschiedene Körper bestimmten Reibungscoefficienten auch nur eine beschränkte Bedeutung. Ferner ändert n sich nach E. WIEDEMANN mit der Temperatur, so dass es nie genügen kann, wenn nur für zwei Temperaturen die Reibung bestimmt wird. Unter der Annahme, dass die Molekulardurchmesser unabhängig von der Temperatur seien, müsste aber nach der kinetischen Gastheorie $n = \frac{1}{2}$ werden. Der grössere Werth desselben lässt sich dadurch erklären, dass bei höheren Temperaturen in Folge des stärkeren Gegeneinanderprallens der Moleküle die einzelnen tiefer ineinander eindringen, wodurch der Abstand der Mittelpunkte beim Zusammenstoss abnimmt. In diesem Sinne wird also mit steigender Temperatur der Molekulardurchmesser kleiner.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir die in naher Beziehung zu einander stehenden Begriffe der Wirkungssphäre und des Molekulardurchmessers in ihren verschiedenen Bedeutungen etwas näher erörtern.

Als Radius der Wirkungssphäre bezeichnet man einmal den Abstand, in dem die Wirkung des Moleküles eben merkbar wird. Diese Grösse selbst ist noch nicht bestimmt worden. Eine entsprechende Grösse geben aber die QUINCKE'schen (30) Versuche, bei denen ermittelt wird, in welcher Weise sich die Steighöhe von Flüssigkeiten an mit Silberschichten von verschiedener Dicke bedeckten Glasplatten ändert. Die Dicke der Silberschicht, von der an kein Einfluss derselben bemerkbar ist, giebt ein Maass für die Wirkungssphäre der Glasmoleküle. Ein zweiter Begriff ist der des Molekulardurchmessers, wie er sich aus den inneren Reibungen der Körper bestimmt. Einer stellt diejenige Entfernung dar, bis auf welche sich die Mittelpunkte der Moleküle nähern können. Diese Grösse ist jedenfalls viel kleiner als der doppelte Radius der oben definirten Wirkungssphäre. Als Molekulardurchmesser, entsprechend unseren geometrischen Vorstellungen, müssten wir den mittleren Abstand der diametral von einander abstehenden Punkte eines Moleküls betrachten. Eine weitere Definition der Wirkungssphäre, die bei optischen Betrachtungen eine Rolle spielt, giebt an, bis zu welchem Abstande der um die Moleküle gelagerte Lichtäther eine andere Constitution als der freie besitzt, also etwa verdichtet ist.

Alle die betrachteten Längen, besonders die zweite, sind aber abhängig von der Richtung, in der man sie im Verhältniss zu festen Linien im Molekül betrachtet. Hat man z. B. zwei aus sehr gestreckten Ellipsoiden bestehende Moleküle, so ergeben sich für die Wirkungssphäre jedenfalls weit grössere Werthe, wenn dieselben in der Richtung ihrer grössten Achsen an einander fliegen, als wenn dies in der Richtung der kürzesten statthat. Die Versuche geben uns bisher nur Mittelwerthe nnd ist es daher höchst unwahrscheinlich, dass sich aus ihnen allgemeine Beziehungen ergeben.

Wir bestimmen nun die mittlere Weglänge etc. in absolutem Maasse.

Aus der kinetischen Gastheorie folgt, dass der Reibungscoefficient gegeben ist durch

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\lambda v,$$

wenn ρ die Dichte des Gases, λ die mittlere Weglänge, v die translatorische Geschwindigkeit der Moleküle ist. Mit zunehmendem Druck wächst ρ proportional demselben, während λ umgekehrt mit ihm abnimmt, indem ein Theilchen um so kürzere Strecken ungestört zurücklegt, je grösser die Zahl der in demselben Raum enthaltenen Moleküle ist, daher die Unabhängigkeit von η vom Druck.

Die mittlere Weglänge ist z. B. für Wasserstoff bei 20° und 760 Millim. Druck 0·00001855 Millim., für Chloräthyl 0·00000474 Millim.

Noch in anderer Weise lässt sich der Reibungscoefficient ausdrücken durch

$$\eta = \frac{mv}{4\pi s^2},$$

worin m die Masse eines Moleküles, s den kleinsten Abstand, bis zu dem sich die Moleküle nähern können, bedeutet.

Aus dieser Formel berechnen sich, da bei gleicher Temperatur für verschiedene Moleküle v umgekehrt proportional $\sqrt{m}$ ist, die Verhältnisse der Molekulardurchmesser

$$\frac{s_1}{s} = \sqrt[4]{\frac{m}{m_1}} \sqrt[2]{\frac{\eta_1}{\eta}}.$$

Für das Verhältniss der von den Molekülen eingenommenen Räume

$$\frac{V_1}{V} = \left(\sqrt[4]{\frac{m}{m_1}} \sqrt[2]{\frac{\eta_1}{\eta}}\right)^3.$$

Die folgende Tabelle enthält die von O. E. Meyer aus obigen Formeln berechneten Summen aller Molekularquerschnitte der in einen Cc. Gas unter dem Druck einer Atmosphäre enthaltenen Moleküle, dividirt durch 100, sowie die entsprechenden Molekularvolumina dividirt durch 1000 in Quadrat- und Cubikcentimetern und die durch Ausziehung der Quadratwurzel aus den Molekularquerschnitten erhaltenen den Molekulardurchmessern proportionalen Grössen.

	Molekularquerschnitte		Molekularvolumina		Molekulardurchmesser	
	beob.	berechnet	beob.	berechnet	beob.	berechnet
Luft	177					
H_2	95	—	93	—	98	—
CO	180	—	241	—	134	—
N_2	179	—	240	—	134	—
NO	184	173	250	228	136	132
O_2	167	—	216	—	129	—
HCl	241	234	374	407	155	149
Cl_2	373	—	720	—	198	—
H_2O	272	179	450	201	165	162
H_2S	281	—	472	—	168	—
CO_2	260	263	419	348	161	191
N_2O	260	263	419	348	161	199
SO_2	364	353	695	595	191	199
CH_4	208	287	301	319	144	265
NH_3	240	233	371	259	155	213
C_2H_4	304	383	529	451	174	334
$(CH_3)_2O$	418	561	856	652	205	496
CH_3Cl	385	425	756	632	196	315
C_2N_2	422	371	866	505	205	273
C_2H_5Cl	474	617	1033	858	218	482.

Von L. Meyer sind für die von ihm untersuchten Ester die Molekularquerschnitte in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensaures	25110	30560	31435	30445	33635
Essigsaures	30260	32250	32655	35175	—
Propionsaures	31775	33955	35240	34480	36345

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
N. buttersaures	32835	33865	34150	34565	38170
Isobuttersaures	34825	36645	36890	37070	38345
Valeriansaures	33495	34065	34860	38070	—

Im Mittel werden also sämmtliche Theilchen, welche in 1 Cc. der beim Druck der Atmosphäre gesättigten Dämpfen enthalten sind, eine Fläche von 2½ bis 4 Quadratmeter bedecken.

Bezeichnet *n* die Zahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome, so beträgt diese Fläche im Mittel

$n =$ 2	3	4	5	6	7	8	9
2·5	3·0	3·2	3·3	3·4	3·5	3·6	3·8 qm.

und wächst also mit dem Molekulargewicht.

Für die Molekularquerschnitte einer Reihe von andern Körpern ergiebt sich bei den Siedepunkten

	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	28180	41320	—	33730
Aethyl	32690	50880	35850	39240
Norm. Propyl	36080	39960	40980	43880
Isopropyl	33210	38490	42020	45105
Norm. Butyl	43260	44995	—	49990
Isobutyl	42440	43210	45640	48106
Tert. Butyl	36880	42445	—	—

CH_2Cl–CH_2Cl	40650	$CHCl_2$–CH_3	39730	CH_2Cl–CH_2Br	44790	$CHClBr$–CH_2Br	49410
$CHCl_2$–CH_2Cl	45780	CCl_3–CH_3	41190	CH_2Cr–CH_2Br	44640	$CHCl_3$	38540
				CCl_4	43520	$CHBr_3$	47110

Danach erscheinen die Querschnitte der Moleküle für isomere Körper nicht gleich zu sein. Bei den Butylverbindungen sind die Querschnitte für die normalen Körper am grössten, für die tertiären am kleinsten. Die Isoverbindungen stehen in der Mitte. Propyl- und Isopropylalkohol, sowie die beiden Chloride zeigen das gleiche Verhältniss. Bei den Substitutionsprodukten des Aethans haben die symmetrischen Glieder einen grösseren Querschnitt als die unsymmetrischen.

Da diese Zahlen aber nicht gleichen Temperaturen, sondern den Siedepunkten ϑ entsprechen, so geben sie auch nicht die Querschnitte einer gleichen Anzahl Moleküle. Man erhält diese, wenn man mit $1 + \alpha\vartheta$ multiplicirt. Die eckigen Klammern in der folgenden Tabelle entsprechen zu kleinen, die runden zu grossen Werthen.

Methyl	22600	38500[1])	—	[26500] (30300) (27400)
Aethyl	25300	47400[1])	(32100)	31000
Propyl	28300	[30200] (32800)	32300 32600	31900
Isopropyl	25500	(34200)	[32800] (33600)	34700
Butyl	30300	34320	—	33300
Isobutyl	30400	34550	34100	33300
Tert. Butyl	28300	35600	—	—

1) Nach GROTAM's Beobachtungen.

CH_2Cl CH_2Cl	31100	CH_3 | $CHCl_2$	32330	CH_2Cl | CH_2Br	32400	CH_2Br | CH_2ClBr	31000
CH_2Cl_2 | CH_2Cl	32320	CH_3 | CCl_3	32380	CH_2Br | CH_2Br	30120	$CHCl_3$	31500
				$CHBr_2$	30300	CCl_4	34000.

Für die aus all diesen Werthen berechneten Molekularvolumina der gasförmigen Körper ergiebt sich, dass sie etwa halb so gross sind, als die für Flüssigkeiten aus der Dichte nach der KOPP'schen Regel berechneten, doch ist diese Beziehung nur eine angenäherte und kann es auch nur sein, da die Reibungscoefficienten sich mit der Temperatur in ganz anderer Weise als die Dichten ändern und daher für verschiedene Temperaturen sich auch verschiedene Relationen ergeben müssen (s. oben).

Für die Molekularquerschnitte finden sich einige einfache Relationen. Kennt man die Molekularquerschnitte von H_2, O_2, N_2, Cl_2, CO und H_2S, so lassen sich daraus durch Halbirung, resp. durch Subtractionen die Atomquerschnitte für H (4750), O (8350) N (8950), Cl (18650), C (9600), S (18600) finden, und es lässt sich dann prüfen, ob die Querschnitte der einzelnen Moleküle zusammengesetzter Körper gleich der Summe ihrer Atomquerschnitte ist. Die so berechneten Zahlen stehen in der obigen Tabelle.

In vielen Fällen findet eine Uebereinstimmung statt, in anderen nicht. In den ersteren denkt sich O. E. MEYER die Atome in einer Ebene, in den anderen dagegen im Raume kugelförmig, stangenförmig etc. aneinandergelagert. In wie weit dieser Schluss gerechtfertigt ist, muss noch weiter geprüft werden (s. o. pag. 148).

Man könnte auch aus den Molekularsphären einfacher Verbindungen in ganz analoger Weise die Atmosphären, oder aus den Molekulardurchmessern die Atomdurchmesser der Elemente und dann hieraus durch Addition diejenigen complicirterer Verbindungen berechnen, doch zeigt sich hier keine Uebereinstimmung, wie die in der Tabelle gegebenen Werthe ersehen lassen.

Durch die Grösse der Molekularquerschnitte sind noch einige andere Erscheinungen bedingt.

1. Die Schnelligkeit der Diffusion zweier Gase in einander (31).

Denken wir zwei Gase in die ursprünglich durch eine Quer-Scheidewand getrennten Hälften einer Röhre gebracht und dann diese entfernt, so wird, wenn eine Bewegung in Folge des verschiedenen spec. Gewichtes ausgeschlossen ist, die Schnelligkeit, mit der das eine Gas in das andere eindringt, in dasselbe diffundirt, um so grösser sein, je weniger Zusammenstösse zwischen den Gastheilchen erfolgen und je grösser die Geschwindigkeiten derselben sind, wird ersteres um so mehr der Fall sein, je kleiner die relativen Molekularquerschnitte sind. Die aus diesen Anschauungen entwickelten Folgerungen geben die beobachteten Thatsachen wieder. (Die Definition vom Diffusionscoefficient s. bei Diffusion.)

2. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen durch poröse Thonwände (32).

Dieselbe ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte, also proportional der Geschwindigkeit der Moleküle.

3. Die Schnelligkeit der Verdampfung einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers, die sich am Boden eines vertikalen, oben offenen, cylindrischen Rohres befindet.

Die Verdampfung einer Flüssigkeit hört auf, sobald in der Volumeneinheit des unmittelbar über ihr befindlichen Raumes eine bestimmte Menge der von

ihr ausgesandten Moleküle sich befindet. Je schneller also die einmal gebildeten Dampfmoleküle in den umgebenden Raum diffundiren, um so schneller wird die Verdampfung fortschreiten, daher muss auch die Verdampfung in Wasserstoff eine schnellere als in Luft und in dieser eine schnellere als in Kohlensäure sein, wie dies BAUMGÄRTNER (33) experimentell nachwies.

4. Die Wärmeleitung in Gasen (34).

Bringt man in einen mit Gas erfüllten Raum, etwa in eine Glaskugel, deren äussere Oberfläche auf constanter Temperatur erhalten wird, einen erhitzten Körper, etwa ein Thermometer, so kühlt sich dasselbe aus drei Ursachen ab, erstens in Folge der Strahlung; zweitens in Folge von Strömungen, die in dem Gase entstehen und drittens in Folge einer wahren Wärmeleitung. Die letztere geht in der Weise vor sich, dass die der wärmeren Oberfläche zunächst liegenden Theilchen beim Aufprallen auf diese mit einer grösseren Geschwindigkeit abfliegen als sie auftrafen; einen Theil dieser Geschwindigkeit werden sie beim Zusammentreffen mit anderen von der Oberfläche entfernteren Molekülen abgeben u. s. f., bis zuletzt die an der äusseren Oberfläche gelegenen an diese ihre überschüssige Bewegung übertragen. Die Schnelligkeit, mit der die Ueberführung stattfindet, hängt ab von der Menge der in der Volumeneinheit enthaltenen und auf die heisse Oberfläche prallenden Theilchen, also der Dichte des Gases, von der Strecke, die sie nach dem Abfliegen ungestört zurücklegen, d. h. der mittleren Weglänge λ (je grösser diese um so weiter werden sie die Wärme fortführen), von ihrer Geschwindigkeit v und endlich von der Wärmemenge, die ein jedes der Theilchen aufzunehmen vermag, also seiner spec. Wärme bei constantem Volumen c. Der Wärmeleitungscoefficient k oder die Grösse, welche angiebt eine wie grosse Wärmemenge durch die Einheit der Fläche übergeführt wird, wenn die Temperaturdifferenz zwischen den um die Einheit der Länge abstehenden Flächen gleich 1 ist, ist durch folgenden Ausdruck gegeben

$$k = a\eta c,$$

η ist der Reibungscoefficient, in dem λ, v und ρ enthalten sind. Ueber die Constanten a gehen die Ansichten noch auseinander sie ist etwa $= 1\cdot5$. Ihre Grösse hängt davon ab, in welchem Verhältniss translatorische und rotatorische Energie bei den Zusammenstössen übertragen wird.

Da η und c unabhängig vom Druck sind, so ist es auch k; ebenso hängt k in einer ähnlichen Weise von der Temperatur ab wie η.

5. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles (35).

Für verschiedene Gase verhalten sich diese Grössen umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargeschwindigkeiten. Die Ableitung des absoluten Werthes der Schallgeschwindigkeit stösst indess noch auf Schwierigkeiten. Man hat versucht dabei der Stosszeit Rechnung zu tragen, während deren die Moleküle in Berührung sind.

6. Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Entzündungen.

BERTHELOT und VIEILLE (36) haben die Versuche BUNSEN's (37), nach denen die Explosionswelle sich in Kohlenoxydknallgas langsamer fortpflanzt als in Wasserstoffknallgas weiter verfolgt und gefunden, dass ihre Geschwindigkeit v gleich der molekularen Geschwindigkeit u bei den hohen auftretenden Temperaturen ist. Für $2H_2 + O_2$ fanden sie 2861·1 Meter in der Secunde, für $2CO + O_2$ 1089; Ist die Explosionstemperatur 3000°, so ist für $CO + O$ nach der Theorie $v = 1300$; für $H_2 + O = 2000$ bis 2500 je nachdem der Wasserdampf mehr oder weniger dissociirt ist. Da mit der Temperatur u sinkt, so muss dies auch mit v

der Fall sein. Um dies zu prüfen, mischt man dem $CO + O$ Gemenge Luft zu und findet z. B., wenn x Theile Knallgas in 100 Thln. Gas enthalten sind, die unten stehenden Werthe von v

x	45	40	35
v	1439	1251	1205.

Aus den absoluten Werthen der mittleren Weglänge und den früher angeführten Werthen von b, lässt sich die absolute Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle, ihre Grösse und ihr Gewicht wenigstens der Ordnung nach bestimmen. In 1 Cc. sind etwa 5×10^6 Luftmoleküle enthalten. Der mittlere Abstand derselben würde etwa 25×10^{-7} Millim., ihr Durchmesser $2{\cdot}5 \times 10^{-7}$ Millim. betragen. Das absolute Gewicht von einem Atom Wasserstoff würde sich zu ungefähr 10^{-21} mg ergeben.

Hieran anschliessend führen wir noch einige indirekte Bestimmungen an über die obere Grenze der Grösse der Moleküle, die wenigstens den obigen Werthen nicht widersprechen. Aus Versuchen über die färbende Kraft von Farbstoffen folgt nach A. W. HOFMANN (38), ANNAHEIM (39) u. a. m., dass jedenfalls ein Atom Wasserstoff weniger als 0·05 Milliontel Milligr. wiegen muss. Aus den spectroscopischen Versuchen von BUNSEN und KIRCHHOFF (40) ergiebt sich weiter, dass schon ein Dreimilliontel eines Milligrammes Natronsalz die Flamme des Bunsenbrenners deutlich färbt. Die Dicke der dünnsten Goldhäutchen ist nicht grösser als 5 Milliontel Millimeter, also die Grösse eines Goldatoms noch kleiner. Aus Capillaritätsversuchen würde sich die Wirkungssphäre der Moleküle nach QUINCKE (30) und PLATEAU (41) auf etwa 0·00005 Millim. ergeben, während THOMSON aus denselben PLATEAU'schen Versuchen schliesst, dass der Molekulardurchmesser etwa ein zwanzigmilliontel Millim. ist. Aus elektrischen Versuchen schliesst W. THOMSON (42), dass die Kupfer- und Zinkmoleküle nicht wohl dreissigmal kleiner als ein Milliontel Millim. sind und LORENTZ (43), dass der mittlere Abstand zweier Wassermoleküle im flüssigen Zustande wenigstens 10mal kleiner als ein Milliontel Millimeter sein muss. Aus der Capillaritäts- und Cohäsionstheorie entnommenen Betrachtungen findet BOLTZMANN (44) für eine Grösse von der Ordnung des Durchmessers der Wirkungssphäre mal 10^6 bei

Fe.	Pt.	Au.	Ag.	Cu.	Zn.
1·6 Millim.	5·0	5·0	3·1	1·5	6·3.

DE HEEN (45) findet für den Durchmesser eines Wassermoleküls $75 \cdot 10^{-9}$ Millim. und für die Zahl der Moleküle in einem Cubikmillim. $25 \cdot 10^8$.

Flüssigkeiten.

Die allgemeinen Eigenschaften der Flüssigkeiten sind bereits pag. 137 erwähnt worden. Wir müssen hier noch auf einige weitere derselben eingehen.

Der Hauptsatz der **Hydrostatik**, der auch für Gase gilt, sagt aus, dass ein auf die Oberfläche ausgeübter Druck sich nach allen Richtungen gleichmässig fortpflanzt; derselbe folgt ohne Weiteres aus der Molekulartheorie.

(C. 3.)

$\alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \cdot \quad \cdot \quad \alpha_n$

$\beta_1 \quad \beta_2 \quad \cdot \quad \cdot \quad \beta_n$

$\gamma_1 \quad \gamma_2 \quad \cdot \quad \cdot \quad \gamma_n$

Es sei ein System von Molekülen gegeben und seien dieselben zunächst nur wenig gegen einander beweglich, wie in einem festen Körper. Wir wollen etwa die Molekülreihe $\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_n$ nach unten vorrücken, dann werden in Folge der zwischen den Molekülen thätigen abstossenden Kräfte die Moleküle $\beta_1 - \beta_n$ nach unten getrieben werden, sie werden auf $\gamma_1 - \gamma_n$ wirken. Würden wir etwa nur α_1

und α_2 verschieben, so würden $\alpha_3 \ldots \alpha_{n}$, $\beta_1 \beta_2 \ldots \beta_{n}$, $\gamma_1 \ldots \gamma_{n}$ noch seitliche Verrückungen erfahren, die Hauptverschiebung, also der Hauptdruck wird stets in der Richtung der wirkenden Kraft erfolgen.

Sind aber die Theilchen leicht beweglich, so behalten sie nur so lange ihre ursprüngliche Lage bei, als sie alle vollkommen symmetrisch liegen; so bald aber eine kleine seitliche Verschiebung etwa durch die Molekularbewegung eintritt, werden sich die Moleküle von Neuem so zu gruppiren suchen, dass alle nach allen Richtungen gleich weit im Mittel von einander entfernt sind. Von dem mittleren Abstand nach einer Richtung ist aber der in dieser Richtung wirkende Druck bedingt.

Verschieben sich die Moleküle oder die Atome in ihnen nur langsam wie bei zähen Körpern, z. B. Canadabalsam, so wird im ersten Moment nach dem Wirken der Kraft noch ein einseitiger Druck vorhanden sein, er macht sich durch das Auftreten von Spannungen, die zu Polarisationserscheinungen Anlass geben, bemerkbar.

Beobachtungen über diese Erscheinungen, die für unsere ganzen Anschauungen über die Flüssigkeiten von der grössten Bedeutung werden müssen, hat zuerst MACH (46) angestellt, der bei weichgeschmolzenen Glasstücken beim schnellen Biegen Doppelbrechung auftreten sah und ebenso bei stark eingedickter Metaphosphorsäure oder Canadabalsam, welche Substanzen er schnell comprimirte. Ebenso fand MAXWELL (47) eine Doppelbrechung bei Canadabalsam, in dem er einen Spatel auf- und abbewegte und seitlich an demselben Licht vorbeisandte. Die eingehendsten Versuche liegen vor von KUNDT (48); er liess einen Cylinder schnell in einer Flüssigkeit rotiren und umgab ihn mit einem zweiten concentrischen Cylinder, parallel der Achse wurde durch den Zwischenraum ein paralleles, polarisirtes Strahlenbündel gesandt und beobachtet, ob etwa Doppelbrechung auftrete.

Die Versuche KUNDT's zeigten, dass keine Lösung eines Krystalloides eine Doppelbrechung zeigt, selbst wenn sie sehr zähe ist, dagegen zeigen viele Colloide und Oele eine Doppelbrechung und zwar bald eine positive, bald eine negative und zwar schon, wenn sie eine ziemlich kleine innere Reibung besitzen. Dass die Colloide eben vor allem diese Phänomene zeigen, könnte darauf schliessen lassen, dass dieselben von der Spannung in den sie bildenden Molekularcomplexen (Tagmen, s. Diffusion) herrührten.

In den Flüssigkeiten müssen wir im Allgemeinen dieselben Moleküle als vorhanden denken wie in den Gasen und können nicht etwa annehmen, dass die Flüssigkeitsmoleküle sich aus mehreren Gasmolekülen zusammensetzen, denn Dispersion und Brechungsvermögen ist im flüssigen und gasförmigen Zustand gleich und ebenso die specifische Drehung der Polarisationsebene dieselbe (s. d.), während bei wirklich constatirbaren Polymerisation grosse Unterschiede vorhanden sind. Ausnahmen hiervon machen natürlich die Fälle, wenn derselbe Körper im flüssigen Zustand bei gleicher Temperatur wesentlich verschiedene Eigenschaften zeigt, wie z. B. der Schwefel, je nachdem man ihn mehr oder weniger hoch erhitzt hat.

Die Zustandsgleichung für ein und dieselbe Flüssigkeit lässt sich nicht mehr in so einfacher Form wie diejenige der Gase darstellen. Selbst die verallgemeinerten Betrachtungen von VAN DER WAALS lassen uns im Stich, denn sie gelten nur so lange, als das Volumen des Körpers grösser als $2b$ ist. Etwa daraus die Ab-

weichungen zu erklären, dass die Flüssigkeitsmoleküle sich aus mehreren Gasmolekülen zusammensetzen, erscheint nach Obigem nicht statthaft.

Wenn nun auch VAN DER WAALS nicht ohne Weiteres die Zustandsgleichung aufzustellen vermochte, so gelang es ihm doch durch einen, später von ONNES (49) theoretisch gerechtfertigten Kunstgriff, verbunden mit Annahmen, die durch die Experimente gestützt sind, einige Resultate zu erhalten.

Er bezeichnet nämlich als übereinstimmende Zustände zweier Körper solche, bei denen die Temperaturen gleiche Bruchtheile der kritischen Temperaturen, die Drucke gleiche Bruchtheile des kritischen Druckes und die Volumina gleiche Bruchtheile der kritischen betragen.

Drückt er dann in dieser Weise Druck, Volumen und Temperatur aus, so ergiebt sich zunächst für seine allgemeine Zustandsgleichung, für Volumina $v > 2b$, dass aus ihr a und b herausfallen, d. h. dass sie unabhängig wird von der speciellen Beschaffenheit der Substanz, oder dass dann die Isotherme für alle Körper die gleiche ist. Diesen Satz verallgemeinert er dahin, dass überhaupt bei einer derartigen Wahl der Einheiten die Zustandsgleichungen für alle Körper gleich werden.

Betrachten wir nunmehr die einzelnen Zustandsänderungen.

1. Die Compressibilität ist für Flüssigkeiten im Allgemeinen eine äusserst geringe. Es folgt dies aus den molekularen Anschauungen. Während bei den Gasen auf die Oberflächeneinheit nur ein äusserst geringer Druck in Folge der zwischen den Molekülen vorhandenen Kräfte (er ist beim Volumen 1 gleich a) wirkt, ist derselbe bei Flüssigkeiten sehr gross, er ist (s. Capillarität) bei Quecksilber ca. 22500 Atmosphären, bei Aether 1300 Atm. Durch diesen Druck sind die Moleküle schon so weit genähert, dass eine Steigerung des Druckes um 1 Atmosphäre keine sehr grosse Volumenänderung mehr nach sich ziehen kann.

Einige der gefundenen Compressibilitätscoefficienten, deren Bestimmung indess experimentell mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, und wegen deren wir auf die Lehrbücher der Physik verweisen, enthält die folgende Tabelle, multiplicirt mit 10^6,

Quecksilber bei 0°	3·0
Wasser bei 0°	50·3
Calciumchloridlösung (etwa 41% bei 16°)	20·6
Kochsalzlösung (etwa 20% bei 18·1°)	25·7
Natriumnitratlösung (etwa 27·3% bei 18·1°)	29·5
Natriumcarbonatlösung (etwa 24% bei 18·1°)	29·7
Ammoniak bei 16·6°	34·7.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass ein Zusatz von Salz die Compressibilität des Wassers ungemein vermindert. Zu bemerken ist, dass die Ammoniaklösung eine kleinere Compressibilität als Wasser besitzt, doch erklärt sich dies wohl aus der grossen Condensation, die das gasförmige Ammoniak schon bei der Lösung in Wasser erfahren hat. Sehr eingehende Bestimmungen für eine Reihe organischer Flüssigkeiten sind neuerdings von AMAGAT (50) angestellt worden. t bezeichnet die Versuchstemperatur, μ die Compressibilität, die Druckgrenzen liegen zwischen etwa 9 und 38 Atmosphären.

	t	$\mu\cdot10^6$	t	$\mu\cdot10^6$
Aether	13·3	165	99	523
Chloräthyl	11·0	138	99·5	487
Bromäthyl	—	—	99·3	296
Methylalkohol	14·7	104	100·0	221
Aethylalkohol	14·0	101	99·4	202
Amylalkohol	13·8	88·2	99·0	154
Methylacetat	14·3	96·8	99·7	250
Aethylacetat	13·1	104·0	99·6	250
Amylen	13·8	12·2	99·4	529
Hexylen	13·8	143	99·0	356
Heptylen	13·1	122	99·5	270
Benzol	16·0	90	99·3	187
Chloroform	—	—	100·0	206
Schwefelkohlenstoff	15·6	87	100·0	174
Aceton	14·2	112	99·5	276.

Aus diesen und anderen Messungen ergiebt sich zunächst, dass mit zunehmender Temperatur die Compressibilität wächst. Weiter fand AMAGAT, wie zu erwarten, entgegen den Angaben von GRASSI (51), dass mit zunehmendem Druck die Compressibilität abnimmt, so ist bei Aether bei 99° und den Druckgrenzen 8·6 Atm. und 13·50 Atm. $\mu = 555$. Bei derselben Temperatur aber und den Druckgrenzen 8·6 und 36·50 Atm. $\mu = 523$.

Vergleicht man die Werthe von μ und die später mitzutheilenden von K, so nimmt im Allgemeinen μ mit zunehmenden K ab, was mit den oben entwickelten Anschauungen in Einklang steht.

Allgemeine Beziehungen zwischen der Compressibilität und der chemischen Constitution und Zusammensetzung sind noch nicht aufzustellen. Die Compressibilitätscoefficienten sind nach den VAN DER WAALS'schen Betrachtungen bei übereinstimmenden Drucken und Temperaturen dem kritischen Druck umgekehrt proportional, ein Satz, dem die Beobachtungen wenigstens nicht widersprechen, wenn sie auch zu einer vollständigen Bestätigung desselben noch nicht genügen.

Ausdehnung der Flüssigkeiten. Um die Ausdehnung der Flüssigkeiten zu bestimmen, werden gewöhnlich zwei Methoden[1]) benutzt.

1. Man wiegt in der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen denselben festen Körper, dessen cubischer Ausdehnungscoefficient α bekannt ist. Ist V_0 sein Volumen bei 0°, sind seine Gewichtsverluste in der Flüssigkeit bei 0 und $t°$ P_0 und P, S^0 und S die spec. Gewichte der Flüssigkeit bei 0° und $t°$, so ist

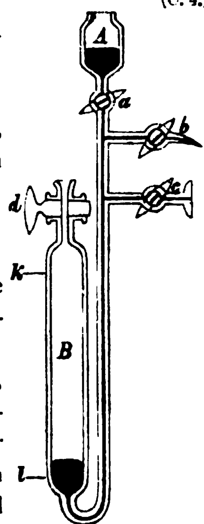
$$S_0 = \frac{P_0}{V_0}, \quad S = \frac{P}{V_0(1+\alpha t)}, \quad \text{also} \quad \frac{S}{S_0} = \frac{P}{P_0(1+\alpha t)}.$$

Bei dieser Methode ist vor allem jede Luftströmung zu vermeiden, die von der warmen Flüssigkeit aus zu den Wagebalken aufsteigt.

2. Die zweite Methode ist die thermometrische oder dilatometrische.

Im einfachsten Falle füllt man eine Art Thermometer, ein Dilatometer, mit grossem Behälter, an den eine feine, sorgfältig calibrirte, und mit einer Theilung versehene Röhre angeschmolzen ist, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit Ist

[1]) In Betreff der Bestimmungen der absoluten Ausdehnungen des Quecksilbers von REGNAULT mittelst des Principes der communicirenden Röhren müssen wir auf die Lehrbücher der Physik verweisen.



das Volumen des Behälters bis zum Anfang der Theilung V_0, v_0 das eines Theiles der Röhre bei 0°, so ist das wahre Volumen der Flüssigkeit, das bei 0° bis zum Theilstrich n_0 reicht,

$$W_0 = V_0 + n_0 v_0.$$

Erwärmt man auf t^0 und steigt die Flüssigkeit um n Theile, ist ferner w die Zunahme des Volumens, so ist, wenn α den cubischen Ausdehnungscoefficient des Gefässes bedeutet,

$$W + w = (V_0 + nv_0)(1 + \alpha t);$$

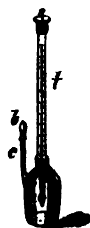
daraus folgt $\quad w = (n - n_0)\, v_0 + \alpha\, V_0 t$

unter Vernachlässigung von $v_0 \alpha$. Das erste Glied stellt die scheinbare, das zweite die wirkliche Ausdehnung der Flüssigkeit selbst dar.

Diese Methode ist mannigfach vervollkommnet worden, zuletzt von PETTERSSON (52). Die Construction giebt der Holzschnitt wieder. Die schwarzen Parthien sind Quecksilber. Der Raum B enthält die zu untersuchende Flüssigkeit, die durch den Hahn d mittelst eines feinen Trichters eingeführt wird und vor dem Abschliessen desselben sorgfältig in einem Quecksilberbade auszukochen ist; an c wird ein calibrirtes und getheiltes Capillarrohr gesetzt.

Diese Methode ist indess nur bis zu Temperaturen von etwa 50° anwendbar, bei höheren Temperaturen muss das Ganze aus Glas sein. Man füllt dann nach E. WIEDEMANN das Dilatometer am besten in der Weise, dass man das Ende des Capillarrohres auszieht und mit einer Quecksilberpumpe verbindet, vollkommen vacuirt und dann abschmilzt, hierauf in die vorher womöglich durch Erhitzen im Vacuum von Luft befreite Flüssigkeit taucht und die Spitze abbricht. Die Flüssigkeit füllt dann das Dilatometer vollkommen.

REGNAULT (53) hat die dilatometrische Methode in folgender sehr einfacher Weise verwandt, dass er ein Gefäss von beistehender Form bis zur Marke a, während dasselbe in Wasser von bestimmter Temperatur oder Schnee steht, füllt und wägt, dann erwärmt er und tupft mit Filtrirpapier die Flüssigkeit wiederum bis zur Marke ab und wägt von Neuem; aus dem Gewichtsverlust, dem Ausdehnungscoefficienten des Glases bestimmt sich ohne Weiteres der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit.



Die Aenderung des Volumens mit der Temperatur pflegt man durch sogen. Interpolationsformeln,

$$v_t = v_0(1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots)$$

darzustellen, meist bricht man mit dem 4. Gliede ab. Dividirt man $\frac{v_t - v_0}{v_0}$ durch t, so erhält man den mittleren Ausdehnungscoefficienten α zwischen 0 und t^0. Dieser kommt aber bei Vergleichungen nicht sowohl in Betracht, als vielmehr der Ausdehnungscoefficient bei t^0, der die Volumänderung von t^0 bis zu einer unendlich wenig oberhalb t^0 gelegenen Temperatur bestimmt, dieser ist

$$\alpha' = \alpha + 2bt + 3ct^2 + \ldots$$

Bei der numerischen Angabe der Grössen von a, b und c sollte man, wie in allen solchen Fällen, bedenken, dass man dieselben nicht weiter giebt als es die Genauigkeit der Messungen gestattet. Hier sind also bei Temperaturen über 100° vor allem nicht Decimalen zu berücksichtigen, die Veränderungen der Temperatur von höchsten $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{10}$° entsprechen. Dem entsprechend sind auch in der folgenden Tabelle die Zahlen abgekürzt gegeben.

Dieselbe enthält eine Auswahl der von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen

Substanz	spec. Gew.	Siedepunkt	p	$a\,10^6$	$b\,10^8$	$c\,10^{10}$	Temperaturgrenzen d. Beobachtgn.	Beob.
Methylalkohol	0,8207	66,3	759	1185	156	91	— 38,0 bis 69,4	P [4])
Aethylalkohol	0,8151	78,3	758	1048	171	134	— 32,0 bis 76,2	P
Amylalkohol	0,8271	131,8		890	65	178	0 bis 80	P
Ameisensäure	1,2227	105,3		992	62	59	5,4 bis 103,5	K [5])
Essigsäure	1,0800	117,3		1057	18	96	17,7 bis 109,6	K
Propionsäure	0,9911 [1])	141,6°	754,6	1100	22	69	15,3 bis 120,4	K
Buttersäure	0,9886	157,0		1046	56	5420	12,1 bis 141,9	K
Brom	3,1872	63°	760	1038	171	54	— 7,4 bis 60,2	P
Schweflige S.	1,4911 [2])	— 8°	759,2	1496	2233	4957	— 25,9 bis 9,5	P
CS_2	1,2931	47,9	755,8	1139	137	191	— 34,9 bis 59,6	P
Benzin	0,8991	80,4		1176	127	80	11,4 bis 81,4	K
Aethyläther	0,7358	35,5	755,8	1513	235	400	— 15,4 bis 38,1	P
Aldehyd	0,8055	22	758,2	1053	850	642	— 20,7 bis 21,3	P
Olivenöl				736	32	49		M [6])
Terpentinöl	0,884 [3])			900	195	44	— 9,3 bis 105,6	K
Chloroform	1,5252	63,5	772,5	1107	466	1743	0 bis 62,7	P
Methylformiat	0,9984	33,4		1405	171	459	0 bis 30,9	K
Aethylformiat	0,9357	52,9	752	1325	286	66	— 32,4 bis 61,6	P
Methylacetat	0,9562	56,3		1277	394	36	0 bis 62,3	K
Aethylacetat	0,9069	74,1	766,5	1273	219	117	0 bis 74,8	K.

Die Ausdehnung des Quecksilbers ist von REGNAULT in umfassender Weise untersucht worden und stellt derselbe die Ausdehnung ΔT als Function der Temperatur des Luftthermometers durch die empirische Formel $\Delta T = 0{,}00017900\,T + 0{,}0000000252\,3\,T^2$ dar.

BOSSCHA (53) hat sämmtliche Beobachtungen REGNAULT's einer neuen Berechnung unterworfen und stellt für Temperaturen von 24 bis zu 283° die Formel auf:

$$V_t = V_0 e^{0{,}000180 77\,t}.$$

Noch genauere Uebereinstimmung mit den Beobachtungsdaten von REGNAULT erhielt WÜLLNER (54) durch eine andere Formel.

Für das Wasser sind eine grosse Anzahl von Interpolationsformeln aufgestellt worden, in Betreff deren wir aber auf die Lehrbücher der Physik verweisen.

Im Allgemeinen finden die Volumenänderungen der Flüssigkeiten in der Weise statt, dass das Volumen mit steigender Temperatur erst langsam, dann immer schneller anwächst. Nur für das Wasser und einige Gemische und Lösungen, auf die unter dem Titel »Lösungen« zurückgekommen werden soll, tritt unmittelbar nach dem Schmelzen eine Abnahme, dann eine Zunahme des Volumens ein. Beim Wasser nimmt man an, dass es bei etwas über Null Grad eine Lösung von Eis in Wasser darstelle und dass erst bei allmählich gesteigerter Temperatur die Eismoleküle sich zu Wassermolekülen dissociiren.

[1]) bei 25. [2]) bei — 25·5. [3]) bei 0°.
[4]) PIERRE. [5]) KOPP. [6]) MENCKE.

Die grössten Ausdehnungscoefficienten zeigen die Flüssigkeiten nahe der kritischen Temperatur, und diese können sogar grösser werden als die der Gase unter gewöhnlichen Umständen.

Allgemein ist noch folgendes zu bemerken:

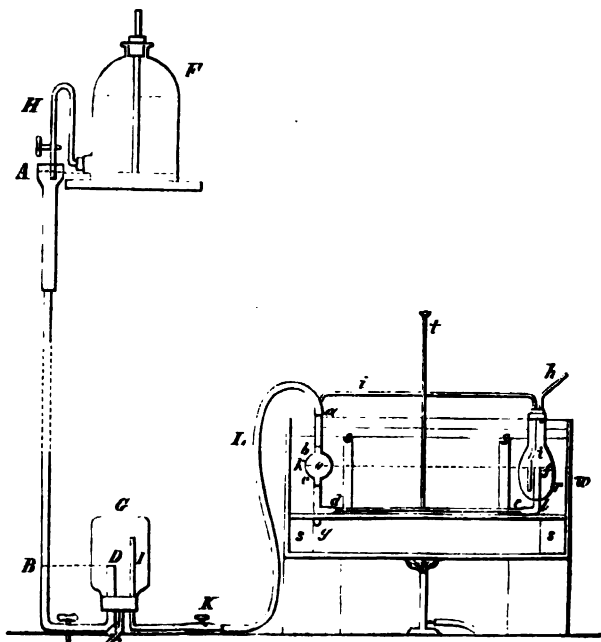
1. Die Ausdehnungscoefficienten der einzelnen Körper in übereinstimmenden Zuständen sind nach VAN DER WAALS der absoluten kritischen Temperatur T umgekehrt proportional oder mit anderen Worten die Volumvermehrung $\frac{\Delta v}{v}$ ist für alle Körper dieselbe, wenn man sie unter übereinstimmendem Druck um eine T° proportionale Anzahl Grade erhöht, sobald die Erwärmung bei einer T_1° proportionalen Temperatur beginnt. Es weicht dies Resultat nicht allzuweit von dem von DE HEEN (55) experimentell gefundenen ab, nach dem bei den Derivaten der Alkohole das Produkt aus dem in absoluter Temperatur ausgedrückten Siedepunkt in den bei beliebiger Temperatur genommenen Ausdehnungscoefficienten nahezu constant ist; ähnliches gilt auch vom Benzol und seinen Homologen.

Dies Resultat hat VAN DER WAALS auf verschiedene Weise geprüft und recht gut bestätigt gefunden; er konnte zu seinen Berechnungen die bei Atmosphärendruck angestellten Beobachtungen verwenden, obgleich diese nicht streng genommen übereinstimmenden Zuständen entsprechen; die Ausdehnungscoefficienten, hängen nämlich bei Drucken, die nur einen kleinen Bruchtheil des kritischen betragen, nur wenig vom Drucke ab.

Wenden wir uns nun zu den von den inneren Kräften der Flüssigkeit abhängenden Grössen, so ist es vor allem die Reibung und Capillarität, die eine grosse Rolle spielen, von denen wir aber vorläufig nur die erstere betrachten.

3. Einen inneren Reibungscoefficienten besitzen die Flüssigkeiten wie die Gase. Seine Definition ist eine analoge wie die dort gegebene; dagegen kennen wir seine genauere mechanische Bedeutung noch nicht, und können ihn noch nicht mit der Molekularbewegung in Beziehung setzen. Er unterscheidet sich darin wesentlich von dem der Gase, dass er mit steigender Temperatur abnimmt und zwar zunächst schnell und dann langsamer, während er bei den Gasen zunimmt.

(C. 6.)



Die Methoden zur Bestimmung sind ähnliche wie bei den Gasen; der einfachste dazu dienende Apparat ist wohl der durch die beistehende Figur wiedergegebene.

G ist eine umgekehrte Flasche (56), die durch einen Kautschukstöpsel verschlossen ist, durch denselben führen drei Röhren, die eine

ist das nach *B* weiter geführte Druckrohr; dadurch dass der Zufluss in dasselbe von dem Ausflussrohr einer MARIOTTE'schen Flasche *F* geschieht und der Ausfluss aus ihm über den Rand bei *D* stattfindet, steht die Luft in *G* stets unter constantem Druck, ihr Druck überträgt sich durch das Rohr *I* und den Kautschukschlauch *L* auf die in dem Rohr *abclf* befindliche Flüssigkeit, die bei *f* in den Kolben *r*, in den das *abclf* Rohr eingeschmolzen ist, ausfliesst. Man füllt zunächst das Versuchsrohr bis etwas über der Marke *b*, während der Hahn *k* geschlossen ist, öffnet dann *k'* und bestimmt die Zeit, die nöthig ist, damit das Niveau von *b* bis zur Marke *c* sinke. Die kleine Ausbauchung bei *g* dient dazu etwa in der Flüssigkeit befindliche Staubtheilchen nicht in das Capillarrohr gelangen zu lassen. Die Röhre *ii* hat den Zweck, die in der Flasche *r* enthaltene Flüssigkeit wieder in *bc* einzufüllen. Statt die Flasche *r* fest mit dem Capillarrohr zu verbinden, kann man auch das Rohr *f* verlängern, oberhalb des Erwärmungskastens ∩förmig so weit umbiegen, bis es auf ein Niveau, das der Mitte der Kugel *o* entspricht, kommt, und dann noch eine kleine Strecke horizontal fortführen. Die Flasche *r* wird dann durch einen Kolben ersetzt, an dessen Hals ein seitlicher Ansatz angebracht ist, in den dieser horizontaler Fortsatz hineingeht. Das ganze Rohr wird in ein Gefäss mit Wasser gebracht, das eventuell erwärmt werden kann.

Modificationen dieser Methode sind von PRIBRAM u. HANDL (57) u. A. gegeben worden, auf die wir nur verweisen.

Die in der Zeit *t* ausgeflossenen Mengen hängen nach POISEUILLE (58) von der Länge *l*, dem Radius *r* des Rohres und dem Drucke *p* in der Weise ab, dass

$$V = \frac{\pi}{8\eta}\frac{pr^4}{l} \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{\pi p r^4}{8Vl}t.$$

Berücksichtigt man den zur Erzeugung der endlichen Geschwindigkeit der ausfliessenden Theilchen verwandten Theil der Druckhöhe, so erhält man folgende Gleichung, wenn *P* das Gewicht der Volumeinheit Wasser, *s* das specifische Gewicht der betreffenden Substanz und *g* die beschleunigende Kraft der Schwere ist

$$\eta = \frac{\pi p r^4}{8Vl}t - \frac{sPV}{2^{\frac{10}{3}}\pi g l}\frac{1}{t}.$$

Der Gleitungscoefficient kann stets $= 0$ gesetzt werden.

Wir sehen, dass die Ausflusszeiten um so stärkere Correctionen erfahren, je kleiner sie sind, dass also die procentischen Correctionen quadratisch mit der Abnahme der Ausflusszeit zunehmen. Leider haben ausser SPRUNG (58a) und SLOTTE (59) keine der früheren Beobachter auf diese Correctionen Rücksicht genommen und sind daher ihre Werthe zu genaueren Discussionen nicht brauchbar. Um so mehr als in die Methoden derselben noch eine Reihe von anderen Fehlern eintreten, die die grossen Abweichungen zwischen den von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Werthen wohl erklären.

Bleiben nun wie bei dem obigen Apparat *V*, *p*, *r* und *l* ungeändert, so werden die Werthe von η für die verschiedenen Flüssigkeiten sich umgekehrt verhalten wie die ausgeflossenen Volumina.

Die Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich entweder nach POISEUILLE durch eine Gleichung $\eta = a + bt + ct^2$ oder aber für homogene Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol, Benzol, nach SLOTTE mit grosser Genauigkeit durch

$$\eta = \frac{c}{a+t} - b$$

ausdrücken. Im Allgemeinen nimmt die Transpirationszeit um so schneller mit

steigender Temperatur ab, je grösser die Reibung und je niedriger die Temperatur In der Nähe des Siedepunktes *s* ist sie fast Null, wie die folgende Tabelle zeigt, die die Aenderung des Reibungscoefficienten in Procenten *p* des kleineren Werthes zwischen den Grössen *t* und *t'* nach Rellstab giebt

	t	t'	p	s
Aceton	11·1	43	12·8	56
Aethyläther	10·1	28	2·2	34·5
Aldehyd	10	20	0·0	22·0

Die den Reibungscoefficienten reciproke Grösse, der die ausgeflossenen Volumina direkt proportional sind, nennt man den Transpirationscoefficienten. Als specifische Durchflusszeit bezeichnen Pribram und Handl diejenige Zeit, die ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit braucht, um durch eine Röhre zu fliessen, wenn die Zeit, die ein gleiches Volumen Wasser bei 0° braucht und die nach der Poiseuille'schen Formel berechnet werden kann gleich 100 gesetzt wird.

Sind die Einheiten Millimeter und Milligramm, so wird für Wasser bei 0°

$$\eta_0 = 0{\cdot}0001816.$$

und
$$\eta_t = \frac{0{\cdot}00521189}{t + 26} - 0{\cdot}0000131\,.$$

Für die Reibung von Quecksilber untersucht wurden, das nach Warburg und Koch vollkommen dem Poiseuille'schen Gesetze gehorcht, stellt Koch seine Versuche zwischen — 21·4 und 340° dar durch

$$\eta_t = 0{\cdot}0170 - 0{\cdot}0000661\,t + 0{\cdot}0000002085\,t^2 - 0{\cdot}0000000002115\,t^3.$$

Der Verlauf der Curve ist fast derselbe wie für alle anderen Flüssigkeiten; nur ist die Aenderung kleiner als bei den meisten, so bald man sie in hinlänglich grossem Abstande vom Siedepunkte untersucht.

Bestimmungen für chemisch reine organische Verbindungen liegen hauptsächlich von Rellstab (60), Guerout (61), Pribram und Handl vor, die von diesen für die gleichen Substanzen gefundenen Werthe weichen indess oft ungemein von einander ab; so finden bei 10° für Propionsäure, Pribram u. Handl 78, Rellstab 70·3, für Aethylacetat P. u. H. 26·7, Rellstab 29·9, für Aethyläther P. u. H. 13.8, Rellstab 17·3. Wir unterlassen daher eine Aufführung der einzelnen Zahlenwerthe und geben nur einige der allgemeinen Resultate.

Isomere Ester haben nahezu eine gleiche Ausflusszeit.

Die Transpirationszeit wächst, wenn die chemische Zusammensetzung sich um $CH_2 \cdot H_2$ und O ändert.

Im ersten Fall ist sie grösser bei wachsendem Säureradical als bei wachsendem Alkoholradical. Metamere Körper haben ungleiche Ausflusszeiten, die sich um so mehr nähern je näher die Siedepunkte liegen.

Substituirt man H durch Cl, Br, J, NO_2, so wächst stets die Durchflusszeit, die Zunahme ist am kleinsten für den Eintritt von Cl, und wird grösser für den von Br, J, NO_2, der Eintritt der Gruppe NO_2 soll dabei tiefer greifende Aenderungen der ganzen Form der Moleküle zur Folge haben.

4. Eine der Cohäsion der festen Körper analoge Grösse ist bisher nicht bei Flüssigkeiten direkt experimentell bestimmt worden.

Laplace u. A. ermittelten freilich die Kraft, die nöthig ist, um eine Platte die von einer Flüssigkeit benetzt wird, von derselben loszureissen; diese Kraft hängt aber nicht unmittelbar von der Cohäsion der Flüssigkeit ab, indem nicht ein plötzliches Losreissen eintritt, sondern eine allmähliche Abschnürung des zuerst in die Höhe gehobenen Flüssigkeitscylinders.

Ein Maass für die Cohäsion dürften indess die Versuche von BERTHELOT geben. Derselbe brachte in ein dickwandiges, ziemlich enges Rohr eine solche Menge Flüssigkeit, dass es beinahe erfüllt war, entfernte dann die noch darin befindliche Luft oder liess sie auch darin und erwärmte, bis die Flüssigkeit das ganze Rohr erfüllte, wobei eventuell eine vollkommene Absorption der Luft eintrat. Liess er darauf die Flüssigkeit sich abkühlen, so zog sie sich nicht allmählich, sondern plötzlich unter einem lebhaften Geräusch zusammen, besonders wenn man die Röhre schwach erschütterte; Wasser hatte so z. B. bei 18 und 28° dasselbe Volumen. Im Uebrigen treten die Erscheinungen bei allen untersuchten Flüssigkeiten, Salzlösungen, Säuren, Alkoholen, Aether, Brom u. a. m. auf.

Die Ursache dieser Thatsache liegt nach BERTHELOT (62) in der Adhäsion der Flüssigkeit an der Glaswand oder richtiger wohl einmal in der Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen, da die Glaswand benetzt wird und der Wirkung der Glaswand auf die im Innern der Flüssigkeit gelegenen Parthien.

Lässt man Luft in der Röhre, so compliciren sich die Phänomene insofern, als noch eine übersättigte Gaslösung entsteht.

Wärmeleitung. Auf die Versuche, eine wirkliche Wärmeleitnng der Flüssigkeiten unabhängig von Strömungen in denselben zu finden, verweisen wir nur, da die Methoden noch kaum als einwurfsfrei zu betrachten sind und vielfach noch discutirt werden.

Feste Körper.

Während Gase und Flüssigkeiten sich durchweg einheitlich verhalten und nicht zu einer weiteren Eintheilung Anlass geben, und während ferner auch für beide dieselben Gesetze nach den Entwickelungen von VAN DER WAALS gelten, ist dies nicht mehr bei den festen Körpern der Fall. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei den festen Körpern im Gegensatz zu den beiden anderen Aggregatzuständen die Moleküle nur um die Gleichgewichtslage hin und herschwingen. Hierdurch ist aber bedingt, dass bei den festen Körpern die Moleküle ganz bestimmte Anordnungen annehmen können. Nach der Art derselben klassificirt man dieselben in amorphe und krystallisirte. Bei ersteren sind alle Richtungen im Körper gleichwerthig, die Moleküle sind unregelmässig durcheinander gelagert, bei letzteren ist dies nicht der Fall, sondern die Moleküle sind in ganz bestimmter Weise angeordnet. Dabei können mehrere Fälle eintreten, wie dies in der Krystallographie erörtert wird.

Wir haben hier nur zu untersuchen, wie die Anordnungen mit der chemischen Zusammensetzung zusammenhängen und durch welche Umstände sie hervorgerufen werden.

Während ferner in den beiden ersten Aggregatzuständen sich nur sehr selten bei derselben Temperatur eine verschiedene Anzahl gleichartiger Atome oder chemischer Moleküle zu einem physikalischen Molekül zusammenlagert wie bei Ozon und Sauerstoff im gasförmigen Zustand und bei den verschiedenen Modificationen des flüssigen Schwefels, so ist dies bei den festen Körpern äusserst häufig der Fall. Man bezeichnet dieses Auftreten in verschiedenen Formen allgemein als Polymorphie oder physikalische Isomerie.

Den Ausdruck Allotropie wird man am zweckmässigsten für die Fälle bei Elementen beschränken, wo nachweisslich eine verschiedene Anzahl von Atomen in demselben Molekül enthalten ist, wie beim Ozon, beim Schwefel und vielleicht bei den verschiedenen Modificationen des Phosphors u. s. f., während der Ausdruck

der Polymorphie der allgemeinere ist. In den meisten Fällen wird sich ausser bei Gasen indess kein scharfes Erkennungsmittel zwischen beiden finden.

Bei der Polymorphie kann man zwei Arten unterscheiden:

1. Die physikalische Metamerie; bei derselben sind die Theilmoleküle nur verschieden angeordnet.

2. Die physikalische Polymerie[1]); bei derselben haben die physikalischen Moleküle verschiedene Grösse.

Die Polymorphie tritt sowohl im amorphen als auch im krystallinischen Zustande auf, lässt sich aber in letzterem weit leichter beobachten. Man spricht specieller von einem dimorphen oder trimorphen Körper, wenn derselbe in mehreren nicht aufeinander zurückführbaren Krystallformen auftritt, die entweder verschiedenen Krystallsystemen angehören, oder wenn sie ein und demselben sich einreihen, incommensurable Achsenverhältnisse zeigen.

Recht zweckmässig ist es, die durch die Verschiedenheit der Krystallform bedingte Polymorphie als Heteromorphie zu bezeichnen. Die physikalische Polymerie lässt sich daran erkennen, dass, wenn man die beiden Modificationen, in denen der Körper auftreten kann, mit einander erwärmt, sich die eine in die andere erst bei einer ganz bestimmten Temperatur verwandelt, während dies bei den physikalisch metameren bei jeder Temperatur eintritt.

Die verschiedenen Modificationen desselben Körpers verhalten sich sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht verschieden. So wird z. B. der Körper im amorphen Zustand meist leichter angegriffen als im krystallinischen, aber auch die krystallisirten Modificationen unterscheiden sich wieder untereinander. So ist schnell abgeschiedenes Calciumcarbonat leichter löslich als Kalkspath, geschmolzener Axinit und Grossular nach dem Schmelzen leicht in Säuren löslich. Kalilauge greift amorphe Kieselsäure leicht an, krystallisirte kaum, gelbes Quecksilberoxyd löst sich schnell in Oxalsäure zu Oxalat, rothes selbst beim Sieden nicht.

Die verschiedenen Modificationen haben meist ein verschiedenes specifisches Gewicht und zwar ist das der amorphen gewöhnlich kleiner als das der krystallisirten, so ist

	Sb_2S_3	S	Se
krystallisirt	4·9	1·98	4·8
amorph	4·3	1·96	4·3.

Die Bedingungen, unter denen sich Polymorphie zeigt, sind im Folgenden erörtert.

A. Einflüsse der Temperatur.

1. Im krystallisirten Zustande wird ein Körper im allgemeinen auftreten, wenn bei der Abscheidung aus dem flüssigen Zustand, sei es aus einer Lösung, sei es aus dem geschmolzenen Körper, die Moleküle Zeit haben, sich unter dem Einfluss ihrer gegenseitigen Attractionen zu ordnen. Kühlen wir dagegen einen geschmolzenen Körper schnell ab, so erhalten wir ihn im amorphen Zustand. (Amorphes Glas bildet sich bei schneller, Réaumur'sches Porcellan bei langsamer Abkühlung, ebenso entsteht der krystallinische Schwefel beim langsamen Erstarren, der zähe beim Eingiessen von geschmolzenem in kaltes Wasser.

2. Durch einfaches Erhitzen lässt sich eine Modification in die andere über-

[1]) O. LEHMANN (63) bezeichnet als physikalisch polymer auch den flüssigen und festen Zustand desselben Körpers, doch dürfte dies nicht gerechtfertigt erscheinen.

führen; in Säuren lösliche Thonerde und Eisenoxyd werden durch Glühen unlöslich.

3. Durch Abscheidung aus verschieden heisser feuerflüssiger Lösung; so liefert Kieselsäure aus Phosphorsalz krystallisirend Tridymit, sonst Quarz.

4. Durch Abscheidung aus verschieden heisser wässriger Lösung; so liefert kohlensaurer Kalk Aragonit oder Kalkspath.

B. Verschiedenartige Ausscheidung bei derselben Temperatur.

1. Abscheidung bei der Electrolyse oder durch Fällen; so erhält man bei der Electrolyse aus Bleisalzen unter gewissen Bedingungen ein rothes Blei.

2. Durch Abscheidung aus verschiedener concentrirter Lösung erhält man bei Calciumcarbonat Aragonit und Kalkspath.

C. Durch verschiedenartige Beimengungen zum Lösungsmittel; so krystallisirt Calciumcarbonat aus einer mit Strontiumcarbonat versetzten Lösung als Aragonit.

D. Durch Schmelzen von in verschiedenen Modificationen auftretenden Körpern, Abkühlen und Berühren mit einem Krystall der einen Modification, z. B. bei Benzophenon u. a.

E. Durch Berühren übersättigter Lösungen verschiedener Salze mit verschiedenen Krystallen, die den in der Lösung enthaltenen Salzen isomorph sind, erhält man oft dimorphe Formen. So liefert Eisenvitriollösung mit Zinkvitriol rhombische, mit Eisenvitriol berührt monokline Krystalle von der Formel ($FeSO_4 + 7H_2O$), gerade umgekehrt verhält sich Zinkvitriol.

Von polymorphen Körpern heben wir die folgenden hervor:

A. Anorganische Verbindungen. Schwefel, Selen, Telur, Phosphor, Antimon, Arsen, Kohlenstoff, Bor, Silicium, Chrom, Blei, Zinn, Kaliumbichromat, Zinnoxyd und Zirconerde, Kieselsäure, Antimonoxyd, arsenige Säure, Titansäure, Halb-Schwefelkupfer, Zweifach-Schwefeleisen, Calciumcarbonat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Silbernitrat, Kupfervitriol, Eisenvitriol u. a. m.

B. Organische Verbindungen. Benzophenon, Mononitrotetrabrombenzol, Isohydrobenzoinbiacetat, Metachlornitrobenzol, Tolylphenylketon, Hydrochinon, Paranitrophenol, Nitrometachlornitrobenzol, Tribenzhydroxylamin, chlorwasserstoffsaures Chrysoidin, Styphninsäure, Dinitrobrombenzol, Anthracen, Strychnin, Resorcin, Phtalsäureanhydrid, Phtalphenon.

Während so derselbe Körper in verschiedenen Formen auftreten kann, zeigen häufig verschiedene Körper dieselbe Form. Man bezeichnet diese Thatsache mit dem Namen der Isomorphie (s. diese).

Eine weitere Eintheilung, die in der Lehre von der Elasticität genauer behandelt wird, beruht auf dem Verhalten äusseren Kräften gegenüber.

Elasticität. Belasten wir einen vertical aufgehängten Draht oder ein Kautschukband am unteren Ende, so ändert sich einmal seine Länge und zweitens seine Breite. Bei Entfernung des Gewichtes kehrt, wenn dasselbe nicht zu gross war, der Körper in seinen früheren Anfangszustand zurück. Die bei irgend einer Belastung auftretende Grösse der Aenderungen der beiden Dimensionen ist für alle Erscheinungen, die bei durch irgend welche Kräfte hervorgerufenen Gestaltsänderungen eines Körpers auftreten, maassgebend. An Stelle einer derselben kann auch die Compressibilität treten.

Man hat früher geglaubt, dass zwischen den obigen beiden Dimensionsänderungen ein constantes Verhältniss bestehe, wodurch wieder bestimmte Eigenschaften im molekularen Aufbau der Körper bedingt wären (61). Der Versuch hat aber gezeigt, dass dem nicht so ist.

Die gewöhnlich bestimmte Grösse ist »der Elasticitätscoefficient ε«, d. h. der Längenzuwachs λ, welchen ein Stab von der Länge ($L = 1$) und dem Querschnitt ($Q = 1$) erfährt, wenn an ihm das Gewicht ($P = 1$) wirkt. Bei einem beliebigen Stab ist dann die Verlängerung λ nach HOOKE (64)

$$\lambda = \varepsilon \frac{PL}{A}.$$

Als Modul der Elasticität wird auch häufig der Werth $\frac{1}{\varepsilon} = E$ bezeichnet, es ist dies das Gewicht, das nöthig ist, um einen Draht von der Länge 1 und dem Querschnitt 1 auf die Länge 2 zu bringen, vorausgesetzt, dass die Gesetze der Elasticität bis zu so grossen Dehnungen gültig bleiben. Dies ist aber nie der Fall, nur bis zu kleinen Dehnungen gelten sie, vor allem nur so lange, als man von der »Elasticitätsgrenze«, bei der bleibende Veränderungen eintreten, fern bleibt.

Die Werthe von ε und E liegen, wenn als Einheiten Millimeter und Kilogramm gewählt werden, für die Metalle zwischen 0·00057904 und 0·00004809 und zwischen 1803 und 20869. Den kleinsten Werth für E hat Blei, den grössten Eisen von Berry.

Mit zunehmender Temperatur nimmt E im Allgemeinen ab, wie KOHLRAUSCH und LORMIS, (72) und PISATI (73), entgegen früheren Angaben WERTHEIM's, fanden.

Legirungen besitzen im Allgemeinen Werthe von E, die den mittleren der in ihnen enthaltenen Metalle entsprechen. Die numerischen Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der Metalle und ihren elastischen sind noch nicht recht sicher festgestellt.

Nach VOGEL (75) soll das Produkt aus E in das Atomgewicht und den reciproken Werth des specifischen Gewichtes constant sein.

Die elastischen Eigenschaften der verschiedenen Elemente stehen in naher Beziehung zu ihrer Stellung im periodischen System (69). Eine metallische Dehnbarkeit zeigen nur solche Elemente, welche in einem Maximum oder Minimum der Curve liegen oder unmittelbar auf ein solches folgen; und zwar liegen die dehnbaren leichten Metalle in den Maximalpunkten und den an diese unmittelbar sich anschliessenden absteigenden Curvenstrecken (Li, Be; Na, Mg, Al; K, Ca; Rb, Sr; Cs, Ba); die dehnbaren schweren Metalle dagegen in den Minimalstellen des IV., V., VI. und VII. Abschnittes und in den aus diesen unmittelbar emporsteigenden Strecken der Curve (Fe, Co, Ni, Cu, Zn; Rh, Pd, Ag, Cd, Jn, Sn; Ng; Pt; Au, Hg, Tl, Pb). Die Abschnitte I, II, III enthalten keine Schwermetalle.

Die spröden Schwermetalle und Halbmetalle stehen in IV, V und wohl auch in VII (falls Os wirklich kleiner ist als Au) kurz vor dem Minimum auf absteigender Curve (Ti, V, Cr, Mn; Zr, Nb, Mo, Ru; Ta, W, Os, Jr). Halbmetallisch (d. i. spröde und metallglänzend) oder nicht metallisch sind in allen Abschnitten die Elemente auf den dem Maximum vorhergehenden aufsteigenden Zweigen der Curve; und zwar in II und III, auf dessen ganzer Erstreckung vom Minimum bis zum Maximum (B, C, N, O, F; Si, P, S, Cl), in IV, V, und VII nur auf dem letzten, dem Maximum zugewandten Theile des aufsteigenden Astes (As, Se, Br, Sb, Te, J; Bi). (vergl. die Curve im Art. Atomtheorie.)

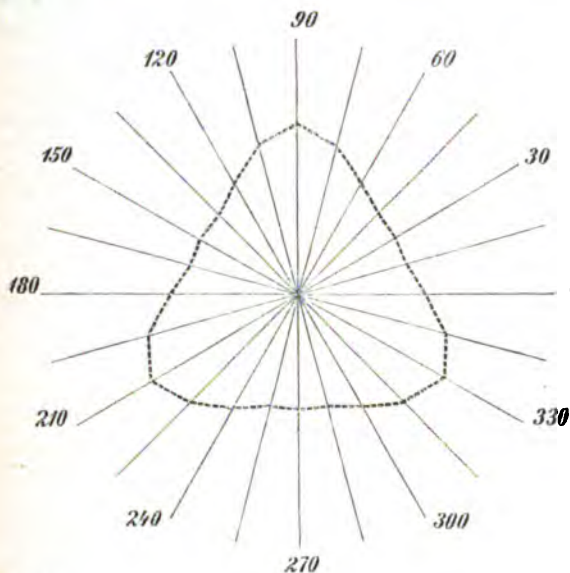
Aus den Elasticitätsmoduln hatte ferner, wenn auch mit Zugrundelegung der in manchen Punkten anfechtbaren Theorie von POISSON (70), WERTHEIM (71) nachzuweisen gesucht, dass zwischen den Molekülen abstossende Kräfte, die der fünften Potenz der Entfernung umgekehrt proportional sind, wirken.

Für den Chemiker ist noch von besonderem Interesse der Widerstand gegenüber scharfen ritzenden Körpern, der die Härte bestimmt.

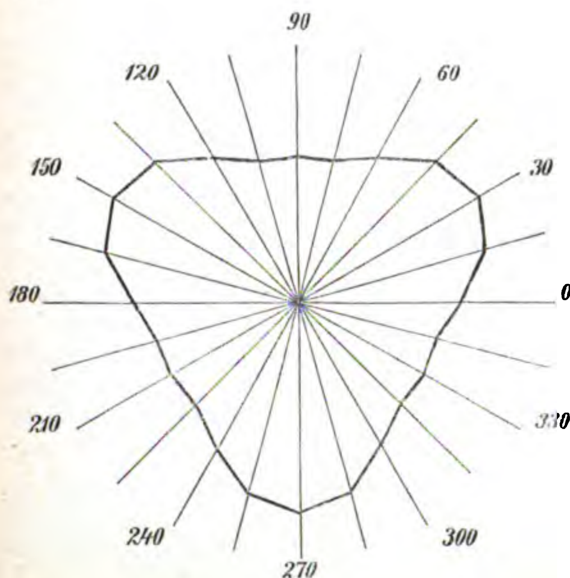
Zur rohen Bestimmung der Härte sucht man einen Körper mit verschiedenen Substanzen zu ritzen und ermittelt, welchen er eben ritzt und von welchen er eben geritzt wird. Als Normalsubstanzen mit den Härten 1—10 sind folgende von Mohs angenommen: 1. Talk, 2. Steinsalz oder Gyps, 3. Kalkspath, 4. Flussspath, 5. Apatit, 6. Orthoklas, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant.

Eine andere weit genauere zu Messungen geeignete Methode ist besonders von Exner benutzt worden. Man verwendet als ritzenden Körper stets dieselbe Stahlspitze und übt nicht mit der Hand den Druck aus, sondern belastet dieselbe so lange, bis eben auf der betreffenden Fläche eine Ritze zu sehen ist.

(C. 7.)



(C. 8.)



In Betreff der Härte der Mineralien muss auf die Mineralogie verwiesen werden.

Dagegen hat Exner einige allgemeine hier mitzutheilende Resultate für Krystalle erhalten. Einmal ist in vielen Fällen die Härte verschieden, z. B. je nachdem man die Spitze in einer Richtung im einen oder entgegengesetzten Sinne führt.

Um über die Verhältnisse auf einer Fläche ein Urtheil zu erhalten, trug Exner von einem Punkte aus auf Graden, die den einzelnen Richtungen auf der Krystalloberfläche entsprechen, die Gewichte auf, die gerade zum Ritzen nöthig waren, und erhielt so die sogen. Härtecurven, die sehr verschiedene Gestalten besitzen. Sehr eigenthümlich ist es, dass diese für die regulären Krystalle nicht Kreise, sondern andere Curven darstellten, z. B. auf den Octaëderflächen des Steinsalzes wie Fig. 1, auf denen des Flussspaths wie Fig. 2 u. s. f. Die Linie

90—270 entspricht der Verbindungslinie zwischen der Octaëderspitze und der Mitte der Kante.

Noch complicirter werden die Erscheinungen bei den nicht regulären Krystallen. Diese eigenthümlichen Härteverhältnisse erinnern ihrer Form nach lebhaft an die der Elasticität, denn auch diese ist im regulären System nicht nach allen Richtungen gleich. Von physikalisch-chemischem Interesse ist diese Thatsache insofern, als dieselbe zeigt, dass nicht allein die äussere Form der Krystalle von der Substanz bedingt ist, sondern dass auch bei gleicher äusserer Form doch nach verschiedenen Richtungen Verschiedenheiten sich zeigen, was bei Untersuchungen über Morphotropie etc. wohl zu beachten ist.

Wir betrachten jetzt die Ausdehnung.

Erwärmt man einen festen Körper, so erfährt derselbe Längen- und Volumänderungen. Als linearen Ausdehnungscoefficienten bezeichnet man die Aenderung der Länge, die ein Stab erfährt, der bei 0° die Länge 1 besitzt, wenn die Temperatur um die Einheit steigt. Der cubische Ausdehnungscoefficient φ ist nahezu gleich dem dreifachen linearen.

Tritt an Stelle der Ausdehnung eine Contraction, so setzt man vor den Ausdehnungscoefficienten das negative Vorzeichen.

Da der Ausdehnungscoefficient mit der Temperatur veränderlich ist, so unterscheidet man auch hier zwischen dem wahren und mittleren und stellt allgemein die Länge L bei einer Temperatur t durch die Gleichung dar

$$L = L_0(1 + \alpha' t + \alpha'' t^2 + \ldots).$$

Die Bestimmungen der Ausdehnungscoefficienten der festen Körper werden nach folgenden drei Methoden vorgenommen.

1. Es werden direkt die durch Hebelvorrichtungen und optische Hülfsmittel vergrösserten linearen Verlängerungen gemessen.

2. Man bestimmt die Verschiebungen, welche die zwischen einer Fläche des zu untersuchenden Körpers und einer Glasplatte sich bildenden NEWTON'schen Ringe erfahren, entsprechend der Annäherung oder Entfernung der beiden Flächen. Diese Methode ist besonders von FIZEAU (73) zur Bestimmung der Ausdehnung von Krystallen verwandt worden.

3. Um die Ausdehnung von Glasgefässen zu ermitteln, zieht man das eine Ende derselben zu einer feinen Spitze aus, füllt dieselben mit einer Flüssigkeit meist Quecksilber bei t^0 bis zur Spitze, erwärmt dann und bestimmt das Gewicht der bis zur Temperatur t' ausfliessenden Flüssigkeitsmenge aus dem der darin zurückbleibenden. Sind P, V und S das Gewicht, Volumen und specifische Gewicht der in dem Gefäss bei t^0 enthaltenen Flüssigkeiten, haben $P' V' S'$ die analoge Bedeutung für t', so ist der Ausdehnungscoefficient α des Gefässes

$$\alpha = \frac{V - V'}{Vt - V't'} = \frac{PS' - P'S}{P'St - PS't'}.$$

Das Volumen V' berechnet sich aus dem bekannten Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit.

Ein analoges Verfahren beruht darauf, dass man bei verschiedenen Temperaturen t die Gewichtsverluste P und P' eines festen Körpers in einer Flüssigkeit ermittelt. Dann ist, wenn β den Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit darstellt

$$\alpha = \frac{P(1 + \beta t) - P'(1 + \beta t')}{P'(1 + \beta t')t - P(1 + \beta t)t'}.$$

Die Grössen α' und α'' haben nach MATTIESSEN (74) folgende Werthe

	$\alpha' \cdot 10^8$	$\alpha'' \cdot 10^{10}$		$\alpha' 10^8$	$\alpha'' 10^{10}$
Pt	850	35	Ag	1809	135
Sb	923	132	Sn	2033	263
Pd	1011	93	Cd	2693	466
Fe	1039	143			
Bi	1167	149	Pb	2726	074
Au	1358	112	Zn	2741	234
Cu	1481	185.			

Die cubischen Ausdehnungscoefficienten $\varphi 10^6$ einiger anderer Körper sind nach KOPP (75)

Schwefel	138	Bleiglanz	68	Coelestin	61
Eisenkies	34	Eisenspath	35	Flussspath	62
Zinkblende	38	Schwerspath	58	Arragonit	65.

Für Eis haben sich folgende Werthe von $\varphi 10^6$ ergeben

MARCHAND 105 BRUNNER 113 PLÜCKER 158 SCHUHMACHER 156.

Die verschiedenen Glassorten und jedes einzelne Glasgefäss haben jedesmal einen andern Ausdehnungscoefficienten, die bisher gefundenen Werthe $\varphi \cdot 10^9$ liegen zwischen 19030 und 26650.

Die Ausdehnungscoefficienten zwischen 0 und 100° der auf steigender Curve stehenden Elemente sind durchweg grösser als der am Minimum stehenden strengflüssigen. Nach CARNELLEY soll der Ausdehnungscoefficient eines Körpers um so grösser sein, je niedriger sein Schmelzpunkt ist.

Nach H. F. WIEBE soll sein

$$A \cdot c(\varepsilon - \sigma)\alpha = Constans,$$

wo α der cubische Ausdehnungscoefficient, A das Atomgewicht, c die specifische Wärme im geschmolzenen Zustand, σ den Schmelzpunkt, ε den Siedepunkt darstellen; eine Relation, die sich übrigens nicht durchweg bestätigt. Zu besserer Uebereinstimmung mit der Erfahrung führt die von RAOUL PICTET aufgestellte Relation

$$\alpha \cdot T \cdot \sqrt[3]{V} = const.,$$

wo T die von $-272°$ C. ab gezählte Schmelztemperatur und V das Atomgewicht bezeichnet.

Bei den Krystallen, die hauptsächlich von MITSCHERLICH (76), PFAFF (77), FIZEAU (78) und BECKENKAMP (76) untersucht wurden, zeigt sich, dass der lineare Ausdehnungscoefficient α bei den nicht regulären von der Richtung im Krystall abhängt und zwar in der Weise, dass meist drei zu einander rechtwinkelige Hauptrichtungen sich finden lassen, längs deren α einen kleinsten, einen grössten und einen mittleren Werth α_1, α_2, und α_3 besitzt.

Bei den optisch einachsigen Krystallen fällt die eine Richtung in die Hauptachse, senkrecht zur Hauptachse ist die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich, bei den optisch zweiachsigen Krystallen fallen im rhombischen die obigen Richtungen mit den krystallographischen Hauptachsen zusammen. Bei den monoklinen und triklinen Systemen stehen sie in keiner unmittelbaren Beziehung zu den Krystallachsen und sind hier überhaupt die Untersuchungen noch nicht zu allgemeinen Ergebnissen gelangt.

Aus diesen Zahlen folgt unter anderem, dass für Jodsilber und Smaragd bei einer bestimmten Temperatur Dichtemaxima eintreten.

	α_1	$\Delta\alpha_1$	α_2	$\Delta\alpha_2$
Smaragd	— 106	114	+ 137	133
Quarz	+ 781	177	1419	238
Rutil	919	225	714	110
Zinnoxyd	392	119	321	76
Korund	619	205	532	225
Eisenglanz	829	119	836	262
Jodsilber	— 3966	— 421	— 647	+ 133.

Die Tabelle enthält die für verschiedene Krystalle aus den einachsigen Systemen gefundenen Resultate. Die Messungen an dem monoklinen Feldspath Augit, Anorthit, Gyps sind nicht mit angeführt, $\alpha_1 \alpha_2$ geben die Ausdehnungscoefficienten multiplicirt mit 10^8, $\Delta\alpha$ die Aenderung derselben für 1° multiplicirt mit 10^{10}.

Eine Reihe von festen Körpern zeigen Unregelmässigkeiten in Bezug auf ihre Volumänderungen mit der Temperatur, indem sie sich entweder nicht gleichmässig ausdehnen, sondern bei einer bestimmten Temperatur plötzliche Zunahmen des Volumens zeigen, oder aber sogar bei einer bestimmten Temperatur zunächst eine Contraction eintreten lassen, an deren Stelle nachher wieder eine Ausdehnung erfolgt, die bis zum Eintritt des Schmelzens anhält. Zu den ersteren Körpern gehören z. B. die Doppelverbindungen von Jodquecksilber (83) mit Jodkupfer und Jodsilber; zu der letzteren dagegen eine Reihe von Metalllegirungen wie das Rose'sche und Wood'sche Metall sowie Jodsilber und Verbindungen (84) desselben mit Brom- und Chlorsilber, die selbst für sich keine Anomalien zeigen. Bei dem Jodsilber beginnt die Contraction bei etwa 145°, bei den Doppelverbindungen bei 125°.

Einige Zahlen mögen den Gang der Erscheinung veranschaulichen, *t* ist die Temperatur, *v* das Volumen des Körpers.

$HgJ_2 \cdot 2(AgJ)$.		$HgJ_2 \cdot Cu_2J_2$.	
t	*v*	*t*	*v*
9,41	1,00092	19,51	1,00152
20,57	1,00196	41,45	1,00332
30,45	1,00290	55,09	1,00425
40,04	1,00381	62,14	1,00490
46,26	1,00489	64,71	1,00513
47,77	1,00547	67,22	1,00556
48,98	1,00608	69,09	1,00603
49,07	1,00603	70,10	1,00689
50,38	1,00812	71,29	1,01266
51,80	1,01074	74,45	1,01284
54,52	1,01095	77,38	1,01307
59,42	1,01142	89,45	1,01411.
70,40	1,01236		

Jodsilber:	*t*	750	450[1])	450[2])	145·5	142	70	—10	—60
	v	1·053	1·043	1·009	1·000	1·016	1·017	1·017	1·017
Bromsilber:	*t*	750	380[1])	380[2])	300	200	100	0	—60
	v	1·168	1·123	1·048	1·039	1·027	1·016	1·006	1·000
Chlorsilber	*t*	750	350[1])	350[2])	300	200	100	0	—60
	v	1·177	1·116	1·040	1·035	1·025	1·015	1·005	1·000

[1]) im flüssigen, [2]) im festen Zustand.

Soweit bisher diese Körper eingehender untersucht worden sind, hat sich herausgestellt, dass diese Anomalien durch eine molekulare Umlagerung, den Uebergang aus einer Modification in eine andere, bedingt sind.

Bei den Quecksilberjodiddoppelverbindungen spricht sich dies schon bei den Farbenänderungen bei der betreffenden Temperatur aus. Bei den Metalllegirungen (81) (82) zieht man denselben Schluss nach E. WIEDEMANN daraus, dass die beobachtete Contraction erst nach Tagen bei constanter Temperatur ihr Ende erreicht hat; und bei beiden endlich aus dem ganzen thermischen Verhalten, vor allem den Wärmeentwickelungen oder -bindungen, die mit der Contraction verbunden sind.

Adhäsion.

Die gewöhnlich mit dem Namen Adhäsion bezeichnete Erscheinung, wie sie beim Zusammendrücken zweier polirter Metalle oder Glasplatten eintritt, ist nicht ein statisches, sondern ein dynamisches Phänomen (85) und giebt nicht ein Maass für die Anziehung der beiden Platten auf einander, da die Trennung deshalb so schwierig und langsam erfolgt, weil die Luft aus der umgebenden Atmosphäre in Folge der Reibung nur äusserst langsam in den engen Zwischenraum zwischen denselben eindringt und dadurch zwischen den Platten ein luftverdünnter Raum entsteht. Wirkliche Adhäsion tritt aber in folgenden Fällen ein.

Bringt man zwei Stücke desselben weichen Körpers mit einander in Berührung, so verschmelzen sie in einen. Die Oberflächentheilchen beider Körper gelangen in ihre gegenseitige Wirkungssphäre, es treten neue Gleichgewichtslagen in Folge einer Spannung ein, diese wird dadurch ausgeglichen, dass Theilchen des einen Körpers in den anderen hinüberfliegen und so allmählich eine neue Gleichgewichtslage hervorrufen, bis die früher an der gemeinsamen Oberfläche beider Körper gelegenen Moleküle sich wie solche im Innern verhalten. Bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt, überhaupt mit Steigerung der Temperatur, tritt eine solche Verbindung zweier Körper leichter ein, weil dort die Beweglichkeit der Moleküle eine grössere ist.

Ganz ähnlich wie weiche Körper bei kleinen Druckktäftèn, verhalten sich harte bei sehr grossen. Wenn auf dieselben ein allseitiger starker Druck ausgeübt wird, so zerfallen sie nicht in eine Reihe einzelner Stückchen, wie wenn sie der Kraft nach einer Seite ausweichen können, sondern im Gegentheil, wenn sie in dem Gefäss, in dem sie enthalten sind, sich ursprünglich in Pulverform befinden, so werden diese einzelnen Stückchen zu einer mehr oder weniger homogenen Masse vereint. Eine Reihe von hierher gehörigen Versuchen an Kali- und Natronsalpeter, Sägespähnen von Pappelholz und Staub von einem Schleifsteine und Kreide hat W. SPRING (86) angestellt. Sowohl bei KNO_3 wie bei $NaNO_3$ hatte sich bei Drucken bis zu 40,000 Atmosphären, von denen 20,000 Atm. zum Comprimiren disponibel waren, eine vollständig homogene Masse gebildet, härter und dichter als geschmolzene Theile derselben Substanzen, dabei durchscheinend wie Porcellan. Das aus der Pression von Sägespänen hervorgegangene Stück zeigte keine vollständige Homogeneïtät, sondern einen schieferartigen Bruch in der Richtung des Druckes, war jedoch viel dichter wie das Holz in gewöhnlichem Zustande, im Verhältniss von 1,328 : 0,389. Nicht so günstig waren die Resultate mit Schleifsteinstaub und Kreide, was wohl besonders dem Einflusse der an den Theilchen haftenden Luft zuzuschreiben ist.

Die Erklärung der Erscheinungen ist eine ganz analoge wie die des Klebens der weichen Körper. In Folge des starken Druckes werden die Oberflächen der

einzelnen Stücke so weit genähert, dass sie in ihre gegenseitigen Wirkungssphären eindringen, es werden dann bei den Schwingungsbewegungen sehr bald solche Gleichgewichtslagen von denselben eingenommen werden, wie wenn sie sich im Inneren desselben Körpers befunden hätten. Hier eine Erscheinung analog der Regelation vorauszusetzen, die durch die Erniedrigung des Schmelzpunktes bei zunehmenden Druck wenigstens zum grössten Theile bedingt ist, ist bei dem hohen Schmelzpunkt der untersuchten Substanzen nicht wohl anzunehmen.

E. WIEDEMANN.

Aggregatzustandsänderungen*).

Bei den bisherigen Betrachtungen nahmen wir einen Körper stets in demselben Aggregatzustande an, wir betrachten jetzt die Erscheinungen bei einer Aenderung des Aggregatzustandes. Erhitzt man einen festen Körper, so verwandelt er sich bei hinlänglicher Temperatursteigerung in einen flüssigen, ein Vorgang, den man mit dem Namen des Schmelzens bezeichnet; lässt man einen geschmolzenen sich abkühlen, so erstarrt er. Flüssige und auch viele feste Körper verwandeln sich bei jeder, und besonders bei gesteigerter Temperatur in Gase, sie verdampfen; lässt man bei Gasen und Dämpfen die Temperatur abnehmen, so tritt Condensation ein. Bei diesen Aggregratzustandsänderungen sind drei Momente zu unterscheiden:

1. Die Temperatur, bei der die Aggregatzustandsänderung eintritt.
2. Die Wärmemenge, welche zur Erzeugung derselben nöthig ist, denn beim Schmelzen und Verdampfen wird Wärme verbraucht.

---

*) 1) L. MEYER, Chem. Ber. 8, pag. 1627. 1875. 2) L. MEYER, Chem. Ber. 13, pag. 1831; Beibl. 5, pag. 11. 3) O. PETTERSSON, Chem. Ber. 13, pag. 2141; WULLNER WIED. Ann. 13, pag. 105. 4) CARNELLEY, Chem. Ber. 14, pag. 354. 5) BUNSEN, POGG. Ann. 81, pag. 562; MOUSSON, ibid. 105, pag. 161. 6) W. THOMSON, POGG. Ann. 81, pag. 163; CLAUSIUS, POGG. Ann. 81, pag. 168. 7) z. B. RUDBERG, POGG. Ann. 18, pag. 240. 8) vergl. auch E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 3, pag. 327. 9) E. KOPP, Chem. Ber. 1872, pag. 645. 10) BEILSTEIN, A. 132, pag. 318. 11) u. 12) CARNELLEY, J. chem. Soc. 1876 und 1878; Beibl. III, pag. 696. 13) R. ANSCHÜTZ und G. SCHULZ, Chem. Ber. X, pag. 1800. 14) PICCARD, Chem. Ber. 8, pag. 867. 15) J. PHILIPP, Chem. Ber. 12, pag. 1424; Beibl. 3, pag. 740. 16) CH. ROBERTS, Ann. Chim. [5] 13, pag. 111; Beibl. 2, pag. 322. 17) W. HEINTZ, POGG. Ann. 92, pag. 429 u. 588. 18) MILLS, Proc. Roy. Soc. 33, pag. 203, 1881; Beibl. 6, pag. 233. 19) L. MEYER, Moderne Theorie d. Chem. 1, pag. 146. 20) CARNELLEY, J. chem. Soc. 1876. 1878; Beibl. 3, pag. 694. 21) BAEYER, Chem Ber. 10, pag. 1286; Beibl. 1, pag. 511. 22) MARKOWNIKOW, A. 82, pag. 340. 23) E. JUNGFLEISCH, C. R. 64, pag. 611. 24) CARNELLEY, Phil. Mag. [5] 13, pag. 112; Beibl. 6, pag. 218. 25) O. LEHMANN giebt eine Zusammenstellung Z. S. für Krystallogr. 1, pag. 97; Beibl. 1, pag. 481. 26) F. NIES und A. WINKELMANN, WIED. Ann. 13, pag. 43. 27) BILLET, Institut 1855, pag. 292. 28) W. CH. ROBERTS und J. WRIGHTSON, Nat. 24, pag. 470; Beibl. 5, pag. 817. 29) W. SIEMENS, Monatsber. der Berl. Akad. 1878; pag. 558; Beibl. 4, pag. 23. 30) H. KOPP, LIEB. Ann. 93, pag. 129. 31) WÜLLNER, POGG. Ann. 103, pag. 529 u. 105, pag. 85. 32) G. WIEDEMANN, POGG Ann. 153, pag. 610. 33) D. KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 34 u. 219. 34) MOSER, WIED. Ann. 14, pag. 72. 35) DÜHRING, WIED. Ann. 11, pag. 163. 36) WINKELMANN, WIED. Ann. 1, pag. 430 u. 11, pag. 531. 37) MONDESIR, C. R. 90, pag. 360 u. pag. 1158; Beibl. 5, pag. 33. 38) VAN DER WAALS, Ueber die Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustands. Deutsch von F. ROTH. 39) REGNAULT, Mém. de l'Acad. 1862, pag. 26. 506. 40) HAGEN, WIED. Ann. 16, pag. 610. 41) Vergl. hierzu unter anderem PFAUNDLER, Wien. Ber. 13, pag. 581. 42) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 14, pag. 88; Beibl. 5, pag. 269. 43) L. MEYER, Moderne Theorien d. Chemie 1, pag. 146. 44) H. KOPP, LIEB. Ann. 1867, Suppl. 5, pag. 315. 45) Vergl. vor allem PERNET, Trav. et Mém. du Bureau international des poids et mesures. I., Beibl. 5, pag. 727. 46) A. NAUMANN, Chem. Ber. 1864, pag. 173.

3. Die Aenderungen von Volumen und Druck, welche die Aggregatzustandsänderungen begleiten.

Ob ein fester Körper schmilzt und dann erst in den dampfförmigen Zustand übergeht oder ob er überhaupt nicht in dem flüssigen Zustande auftritt, hängt vom Druck ab; so sublimirt Arsen bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, ohne zu schmelzen, während es bei höheren Drucken leicht geschmolzen werden kann. Auf der anderen Seite schmilzt Jod (1) in einem mit Luft gefüllten Rohr erhitzt, während es in einem evacuirten unmittelbar sublimirt, ebenso Perchloräthan, Japancampher, Naphtalin (2) u. a.

Die Versuche von CARNELLEY (4) nach denen man festes Eis auf mehr als 100° über seinen Schmelzpunkt erhitzen kann, haben sich als auf falschen Voraussetzungen beruhend erwiesen (3), dagegen konnte er natürlich Eis bei der relativen hohen Tension des Wasserdampfes bei 0° im Vacuum nicht schmelzen, sondern nur sublimiren.

Die Spannkraft des Dampfes ist wesentlich von der Temperatur abhängig. Ist die Spannkraft bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes schon so gross wie der von aussen auf dem Körper lastende Druck, so wird der Körper sich ungeschmolzen verflüchtigen, da die ganze zugeführte Wärmemenge zum Verdampfen verwandt wird und keine zur weiteren Erwärmung übrig bleibt. Man hat für den Druck, unterhalb dessen kein Schmelzen mehr stattfinden kann und der einfach gleich der Spannkraft bei dem Schmelzpunkt ist, den Namen kritischer Druck vorgeschlagen, man sollte aber diesen Ausdruck nur in dem früher angeführten Sinne verwenden.

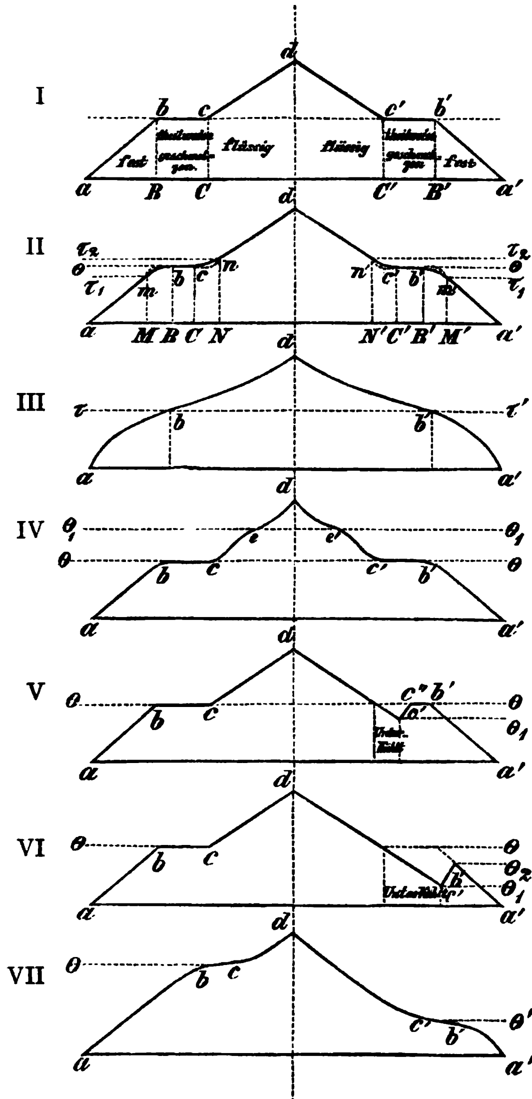
Schmelzpunkt.

Den Vorgang der Schmelzung kann man am besten verfolgen, wenn man annimmt, dass einem Körper in gleichen Zeiten gleiche Wärmemengen zugeführt werden. Man trägt diese als Abscissen und die dadurch bedingten Temperaturen, die der allmählichen Ausdehnung und dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand entsprechen, als Ordinaten auf; die beigefügten Curven sind in dieser Weise gezeichnet (vergl. MÜLLER-PFAUNDLER, Lehrbuch d. Phys., pag. 135).

In dem einfachsten, etwas ausführlich zu behandelnden ersten Falle tritt zunächst bei gleichmässiger Wärmezufuhr auch eine gleichmässige Temperaturerhöhung ein, die Curve ist durch eine gerade Linie *ab* dargestellt, bei einer Temperatur ϑ beginnt das Schmelzen; dazu wird Wärme verbraucht und die Temperatur kann zunächst nicht mehr steigen. Die Curve ist eine der Abscissenachse parallele Linie; ist der ganze Körper flüssig, so bewirkt eine neue Wärmezufuhr auch ein erneutes Steigen der Temperatur. Die Temperatur ϑ stellt den Schmelzpunkt dar, bei ihr schmilzt die ganze Substanz. Bei II beginnt der Körper bei einer Temperatur τ_1 weich zu werden, bei der Temperatur ϑ tritt das Schmelzen des grössten Theiles ein, setzt sich aber noch ein wenig oberhalb derselben bis zu τ_2 fort, je kleiner $\tau_2 - \tau_1$ ist, um so mehr nähert sich der Fall II dem Falle I. Im Falle III hat man endlich ein ganz allmähliches Erweichen, bei IV tritt bei einer Temperatur ϑ ein constanter Schmelzpunkt, bei einer zweiten ϑ_1 ein nochmaliger, aber variabler Schmelzpunkt auf.

Die beim Abkühlen auftretenden Processe können genau dieselben wie beim Erwärmen sein, nur im entgegengesetzten Sinne. Die Schmelzpunkte werden jetzt Erstarrungspunkte. Es können aber auch Complicationen in Folge des Ueberschmelzens oder Unterkühlens eintreten (Fall V und VI). Dabei erstarrt der

Körper nicht bei der Temperatur ϑ, bei der er schmilzt, sondern bei einer niedrigeren ϑ_1; die dabei frei werdende Wärmemenge erhitzt ihn dann, wenn ϑ_1 nicht gar zu niedrig ist, bis zu ϑ, sonst bis zu einer niedrigeren Temperatur ϑ_2.



Eine vollkommene Unregelmässigkeit tritt ein, wenn ein Körper sich bei einem Erhitzen über den Schmelzpunkt ϑ in eine andere Modification mit höherem oder niedrigerem Schmelzpunkt ϑ' verwandelt (Fall VII).

Der Schmelzpunkt ist von dem Drucke, wenn auch nicht in sehr hohem Grade, abhängig, und zwar sinkt er mit steigendem Druck, wenn die Flüssigkeit beim Erstarren sich ausdehnt, steigt dagegen, wenn sie sich contrahirt.

Dieser Satz ist sowohl theoretisch aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet, als auch experimentell auf das Mannigfachste (4) bestätigt worden. Bei Eis beträgt die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Erhöhung des Druckes um 1 Atm. 0·0070° (5).

Der Schmelzpunkt ist für die meisten Körper, die nicht gerade das unter III erörterte Verhalten zeigen, eine sehr charakteristische Eigenschaft und dient vielfach zur Unterscheidung verschiedener Körper.

Die Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes sind meist äusserst einfach. Entweder man (7) umgiebt in einem Tiegel die Kugel eines Thermometers mit einer grösseren Menge der betreffenden Substanz, erhitzt allmählich und bestimmt den Punkt, bei der das Thermometer längere Zeit constant bleibt, dies ist der Schmelzpunkt, dann erhitzt man zu einer höheren Temperatur, lässt abkühlen und ermittelt in analoger Weise den Erstarrungspunkt. Im letzteren Fall ist es aber zweckmässig das Thermometer nicht direkt in die erstarrende Substanz zu tauchen, sondern mit einer anderen zugeschmolzenen und mit einer Flüssigkeit gefüllten Röhre zu umgeben, um eine Compression der Thermometerkugel in Folge der Contraction des geschmolzenen Körpers zu vermeiden. Diese Methode empfiehlt sich be-

sonders, wenn man constatiren will, ob ein Körper zwei oder mehr Schmelzpunkte besitzt (8) (s. o.).

Bei einer anderen Methode saugt man die Substanz im geschmolzenen Zustand in ein dünnes Capillarröhrchen ein, das man dann unten abschmilzt, und so an dem Thermometer befestigt, dass die Substanz sich neben der Thermometerkugel befindet, erhitzt das ganze in einem Oel-, Paraffin- oder Schwefelsäurebade, lässt nachher abkühlen, und beobachtet beim Schmelzen und Erstarren der Substanz die Temperatur des Thermometers. Recht zweckmässig ist es, das Capillarröhrchen U förmig umzubiegen und den zu schmelzenden Körper in die Biegung zu bringen.

Noch einfacher ist es auf die Kugel des Thermometers ein Paar Tropfen der geschmolzenen Substanz zu befestigen und beim Erwärmen deren Flüssigwerden zu beobachten.

Man kann auch Körnchen (9) der Substanz auf ein langsam erwärmtes Quecksilberbad legen, in das ein Thermometer eintaucht. Zweckmässig überdeckt man sie zur Abhaltung von Luftströmungen mit einem Glastrichter aus dünnem Glas.

Um den Erweichungspunkt festzustellen, bringt man die Substanzen geschmolzen in ein kleines conisches Capillarröhrchen, lässt erstarren, taucht dann das Röhrchen 0·5—1 Centim. unter das Niveau eines Quecksilberbades und erhitzt. Ist die Temperatur so hoch gestiegen, dass die Substanz erweicht oder schmilzt, so wird sie durch den Druck des Quecksilbers nach oben getrieben und wird sichtbar.

Um die Schmelzpunkte (11) bei hohen Temperaturen zu finden, erhitzt man kleine Körnchen derselben in einem Platintiegel, bis eben ein Schmelzen eintritt oder lässt sie nach dem Schmelzen in einem eben solchen abkühlen, bis gerade das Erstarren beginnt und wirft dann den Platintiegel in ein Wassercalorimeter. Aus dem Wasserwerth desselben (s. spec. Wärme), der specifischen Wärme und dem Gewicht des Platintiegels kann man dann die Temperatur des Körpers finden.

Will man die Schmelzpunkte bei sehr hohen Temperaturen schmelzender Körper nur angenähert (12) bestimmen, so erhitzt man sie auf demselben Platinblech mit anderen Substanzen, deren Schmelzpunkte bestimmt sind und ermittelt, welche von diesen unmittelbar vorher und welche unmittelbar nachher in den flüssigen Zustand übergehen.

Statt das Thermometer bei der an zweiter Stelle besprochenen Methode direkt in die Schwefelsäure zu tauchen, bringen R. ANSCHÜTZ und G. SCHULZ (13) dieselbe in einen Kolben, der am oberen Theil der Wölbung einen seitlichen Tubulus mit eingeschliffenem Capillarrohr besitzt. In den Hals des Kolbens ist ein Reagirglas eingeschmolzen, das bis in die Schwefelsäure taucht. Es entsteht so ein durch die Schwefelsäure erhitztes Luftbad, in welches man das Thermometer und die zu untersuchende Substanz in einem engen Röhrchen eingeschmolzen einführt.

Man kann den Schmelzröhren (14) auch folgende Gestalt geben. Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2—3 Centim. von ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten capillar ausgezogen und dort U förmig umgebogen. In den weiten Schenkel bringt man die zu untersuchende Substanz, schmilzt sie, so dass sich an der tiefsten Stelle *c* des Capillarrohres ein Pfropfen bildet, lässt abkühlen, schmilzt den weiten Schenkel zu und erhitzt im Bade. In dem Moment, wo das Schmelzen eintritt, wird die Substanz durch den Luftdruck herausgeschleudert; eventuell kann man zur Sicherung des Schlusses bei c noch einen Tropfen Quecksilber in den weiten Schenkel bringen.

So leicht die Bestimmung des Schmelzpunktes aber auch erscheinen mag,

so schwierig sind doch genaue Werthe zu erhalten; da die kleinsten Beimengungen fremder Substanzen denselben wesentlich zu erniedrigen vermögen (10). Darauf beruhen z. B. die grossen Abweichungen der für das Brom (15) angegebenen Schmelzpunkte —7 bis —25°, indem das Brom meist etwas Chlor enthält; ähnlich ist es bei Schwefelsäureanhydrid, falls dieses nicht ganz wasserfrei ist.

Legirungen und Gemische, wie auch Fette, zeigen oft Schmelzpunkte, die weit niedriger sind als die ihrer Componenten, so ist der Schmelzpunkt für

Pb : 330 Bi : 265 Sn : 230

1 Th. Pb + 1 Th. Sn : 189, 1 Th. Pb + 1·5 Th. Sn : 169, 8 Pb + 3 Sn + 8 Bi : 94·5, für (16) Ag 1041° C. AgCu 846·8° C. Cu 1330° C.

Für Palmitinsäure und Stearinsäuremischungen sind die Schmelzpunkte nach HEINTZ (17) folgende:

Stearinsäure	100	60	30	0
Palmitinsäure	0	40	70	100
Schmelzpunkt	69·2	60·3	55·1	62.

Ganz ähnlich wie diese Säuren der Fettsäurenreihe verhalten sich auch solche der aromatischen Reihe.

Diese Erniedrigungen beruhen darauf, dass sich zwischen den beiden Componenten der Mischung wenigstens eine Verbindung bildet, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als die in ihr zusammentretenden Atome; in dieser Verbindung löst sich dann im geschmolzenen Zustande der andere Bestandtheil und scheidet sich wieder beim allmählichen Abkühlen aus. Daher findet man auch meist hier zwei Schmelzpunkte oder Erstarrungspunkte, der erste höher liegende entspricht der beginnenden Ausscheidung der gelösten Substanz und ist von der Menge derselben abhängig, der zweite entspricht dagegen dem Festwerden der lösenden.

Die folgende Tabelle (18) enthält zunächst eine Reihe von Schmelzpunkten organischer Körper, die mit einem mit dem Luftthermometer verglichenen Quecksilberthermometer erhalten worden sind und die daher zum Graduiren von Thermometern vortheilhaft verwendet werden können.

	s		s		s
Toluidin	82,89	Dinitrotoluol (b)	69,61	Nitrodibromobenzol	83,49
Nitrophenol (a)	44,39	Monochloranilin	69,71	Dibromobenzol	87,03
Nitrotoluol	51,41	Dinitrobromobenzol	70,63	Dinitrobenzol	89,71
Dichlorobenzol	52,82	Trichloranilin	77,07	Nitrophenol	111,45
Nitronaphtalin	56,26	Dibromanilin	78,83	Dinitrophenol	111,62
Dinitrophenol (a)	61,84	Trinitrotoluol	78,85	Tribromanilin	116,32
Monobromanilin	61,87	Naphtalin	80,07	Trinitrophenol	121,19
Dinitrotoluol (a)	69,25	Trinitrotoluol (M)	80,53.		

Für den Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und chemischer Constitution haben sich eine Reihe von Regelmässigkeiten ergeben, die wir kurz aufführen wollen.

In der folgenden Tabelle[1]) stellen wir zunächst die Schmelzpunkte der verschiedenen Elemente in absoluten Temperaturen von — 273 an gerechnet zusammen. Es bedeutet n. g: nicht geschmolzen, s. h.: sehr hoch, s. n.: sehr niedrig, üb.: über, u.: unter, h. a.: höher als, n. a.: niedriger als. Beim Phosphor f. farblos, r. roth (19).

---

[1]) Die Tabelle ist im Wesentlichen LOTH. MEYER (19). Moderne Theorien der Chemie entnommen, in die aber eine Reihe neuerer Bestimmungen nachgetragen sind.

I H 70?	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Li 453	Be u. 1270	B s. h.	C n. g.	N s. n.	O s. n.	F s. n.?			
Na 369	Mg 1023	Al 1123	Si s. h.	P r. 528	S 388	Cl 198			
K 335	Ca h. a. Sr	Sc ?	Ti n. g.	V f. 317 n. g.	Cr ü. 2270	Mn 2170	Fe 2080	Co 2070	Ni ca 1675
Cu 1330	Zn 676	Ga 303	— —	As üb. 773	Se 490	Br 266			
Rb 311	Sr h. a. Ba	Y ?	Zr üb. Si	Nb n. g.	Mo s. h.	—	Ru 2070	Rh 2270	Pd 1775
Ag 1230	Cd 593	Jn 449	Sn 503	Sb 710	Te 725	J 387			
Cs ?	Ba 748	La Di Ce ü. 710 u. 1273	— —	—	—	—	—	—	—
— —	Ng 527	— —	— —	—					
— —	— —	Jl ?	— —	Ta n. g.	W s. h.	—	Os 2770	Jr 2223	Pt 2050
Au 1310	Hg 233	Tl 563	Pb 605	Bi 538					
— —	— —	— —	Th ?	—	U s. h.	—	—	—	—

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man:

Alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, bei Rothgluth flüssigen Elemente finden sich auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumcurve; alle strengflüssigen und mit unseren Mitteln unschmelzbaren auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten derselben.

Die Schmelzbarkeit der Elemente zeigt also, als Function des Atomgewichts betrachtet, eine Periodicität, welche der des Atomvolumens und der Dehnbarkeit (s. o.) vollständig entspricht. Leicht schmelzbar sind nur solche Elemente, deren Atomvolumen grösser ist als das des Elementes mit nächst kleinerem Atomgewichte; streng flüssig sind die Elemente, für welche das Umgekehrte der Fall ist. Zwischen je zwei Gruppen leicht- und strengflüssiger Elemente bildet je ein weder sehr leicht noch sehr schwer schmelzbares Element den Uebergang. Nur zwischen C und N und zwischen Si und P fehlen diese vermittelnden Glieder.

Vergleicht man die eine natürliche Familie bildenden Elemente mit einander, so steigt in den meisten dieser Gruppen mit wachsendem Atomgewicht der Schmelzpunkt; nur in der Gruppe der leichten Alkalimetalle Li, Na, Ka, Rb, wahrscheinlich bis zum Cs, anscheinend in der der alkalischen Erdmetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba, und sicher in der der schweren Metalle Zn, Cd, Hg, sinkt der Schmelzpunkt mit wachsendem Atomgewicht. In der N-Bi Gruppe steigt der Schmelzpunkt von N bis As und sinkt von diesem bis Bi. Bei den Edelmetallen sinkt er von Cu zum Ag und steigt von diesem bis zu Au.

Die Schmelzpunkte der S Gruppe wachsen mit dem Atomgewichte schneller als die der Cl Gruppe und sind fast stets etwa doppelt so hoch als diese.

Cl · 198° ; Br : 226° ; J : etwa 387°
S : 388 = 2 × 194; Se : 490 = 2 × 245; Te : etwa 773 = 2 × 386,5.

Auch für die Verbindungen der Elemente (20) haben sich einige Regelmässigkeiten ergeben, wie z. B. die folgende Zusammenstellung zeigt:

RX	R = Li	Na	K	Rb	Cs	RX_2	R = Be	Mg	Ca	Sr	Ba
X = F	801	902	789	753	?	$X_2 = F_2$	?	908	902	902	908
Cl	598	772	734	710	630	Cl_2	ca. 600	708	719	825	?
Br	547	708	699	683	?	Br_2	ca. 600	695	676	630	812
J	446	628	634	642	?	J_2	?	?	631	507	?

Die Schmelzpunkte verändern sich sowohl in der horizontalen wie in der verticalen Richtung, im Allgemeinen sinkt der Schmelzpunkt mit steigendem Atomgewicht.

Die Cl-, Br-, J-Verbindungen des Bor und Aluminium sind viel leichter schmelzbar als die oben angeführten.

In der Reihe der Fettsäuren (21) steigen die Schmelzpunkte sowohl derer mit paarer als auch derer mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl succesive, doch schmelzen stets die Säuren der letzteren Kategorie niedriger als die ihnen vorhergehenden Glieder mit paarer Anzahl, wie folgende Tabelle zeigt, in der die Zahl in Halbklammer die Zahl der Kohlenstoffatome giebt.

6) — 2 8) 16 10) 29·5 12) 43·5 14) 53·5 16) 62 18) 69 20) 75·0.
7) — 10·5 9) 12·5 11) 28·5 13) 40·5 15) 51 17) 59·9 19) 66·2

Aehnlich ist es in der Reihe der Dicarbonsäuren (22), nur dass hier bei den Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl der Schmelzpunkt regelmässig abnimmt.

paar 4) 180°, 6) 148°, 8) 140°, 10) 127°
unpaar 5) 97°, 7) 103°, 9) 106°, 11) 108°.

Eine Untersuchung dieses Gegenstandes besonders an den Amiden und Aniliden der normalen Fettsäuren wäre von grossem Interesse.

Bei den Phenolmonosubstitutionsprodukten scheinen die Ortho-Derivate im Allgemeinen den niedrigsten Schmelzpunkt zu haben; dann kommen die Metaderivate und hierauf die Paraderivate; ähnlich verhält es sich in vielen Fällen bei α- und β-Derivaten von $C_{10}H_8$.

Bei isomeren Körpern steigt der Schmelzpunkt je mehr Gruppen CH_3 im Molekül enthalten sind (22).

Für die Schmelzpunkte der Chlorsubstitutionsprodukte (23) ergiebt sich, dass beim Uebergang von einem Substitutionsprodukt mit einer paaren Anzahl von Chloratomen zu einem solchen mit einer unpaaren Zahl der Schmelzpunkt (S. P.) sinkt, im entgegengesetzten Falle aber steigt. Es ist z. B.

SP C_6H_6	C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_3Cl_3$	$C_6H_2Cl_4$	C_6HCl_5	C_6Cl_6
+ 3	— 40	+ 53	+ 17	+ 139	+ 85	+ 228.

Bei Benzolderivaten[1]) schmelzen oft Nitroverbindungen höher als die entsprechenden Brom- und diese höher als die Chlorverbindungen, so sind die Schmelzpunkte für

Dinitrobenzol			(1·3)	87		
Nitrobrombenzol	(1·2)	38	(1·3)	56	(1·4)	125
Nitrochlorbenzol	(1·2)	flüssig		46		84.

In Betreff des Einflusses der Isomerie organischer Körper auf die Schmelzpunkte hat CARNELLEY (24) die beiden folgenden Sätze aufgestellt:

[1]) Ganz durchgreifend sind indess diese Regelmässigkeiten nicht.

1. Die organischen Körper, welche in der Structurformel eine mehr symmetrische und compacte Anordnung der Atome haben, zeigen einen höher liegenden Schmelzpunkt als ihre Isomeren.

2. Je grösser in einem Molekül die Anzahl der Seitenketten, desto höher liegt der Schmelzpunkt der Verbindung. Ein Benzolderivat ist um so symmetrischer, je mehr der Schwerpunkt der Structurformel mit dem Schwerpunkt des Benzolringes zusammenfällt. Ein symmetrisches Mono- und Pentaderivat ist nicht möglich, wohl aber ein solches Tri-, Tetra- oder Hexaderivat. Deshalb liegen die Schmelzpunkte des Pentaderivates in einzelnen Fällen unter dem des betreffenden Tetraderivates. Die vorstehenden Sätze wurden an etwa 300 Beispielen geprüft; in 278 fand kein Widerspruch statt.

MILLS (22) stellt folgende Körper zusammen, bei denen beim Uebergang aus der höher nitrirten Verbindung des Toluols und Phenols in die nächst niedrigere der Schmelzpunkte um gleich viel sinkt.

	S. P.			Differenz.
α-Trinitrotoluol	78·85	α-Dinitrotoluol	69·25	9·60
Trinitrophenol	121·19	β-Dinitrophenol	111·62	9·57
α-Dinitrotoluol	69·25	Nitrotoluol	51·41	17·84
α-Dinitrophenol	61·84	α-Nitrophenol	44·39	17·45.

Für den Chemiker sind noch von besonderem Interesse die Schmelzpunkte dimorpher Substanzen, von denen O. LEHMANN (25) eine Zusammenstellung giebt, sie sind in vielen Fällen durchaus verschieden, ohne dass doch eine chemische Differenz zu Grunde läge; diese Thatsache ist besonders dann zu beachten, wenn man daraus, dass zwei Schmelzpunkte nicht gleich sind, bei isomeren Substanzen auf eine wirkliche chemische Verschiedenheit der Substanzen schliessen will. Durch längeres Erhitzen auf eine oberhalb des höchsten von den verschiedenen Modificationen gezeigten Schmelzpunktes lassen sich indess alle Modificationen in eine einzige Modification umwandeln.

Solche Substanzen sind z. B. Benzophenon, das monoklin bei 26—26·5°, rhombisch aber bei 48—49° schmilzt, Bibrompropionsäure, welche Krystalle liefert, die bei 64° und 51° schmelzen, Mononitrotetrabrombenzol mit Schmelzpunkten von 60° und 96° u. a. m.

Ueber die Volumenänderungen von Metallen beim Schmelzen sind neuerdings von F. NIES und A. WINKELMANN (26), nach einer bereits auch von anderen Forschern benutzten Methode, Versuche angestellt worden. Man taucht dabei eine feste Metallmasse in eine geschmolzene desselben Metalls, hält sie unter der Oberfläche, bis sie vollkommen durchwärmt ist und sieht zu, ob sie wieder an die Oberfläche auftaucht oder nicht. Im ersteren Fall ist das feste Metall bei dem Schmelzpunkt weniger dicht, im letzteren aber dichter als das geschmolzene. Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer zeigten beim Schmelzen eine Contraction, bei Blei und Cadmium liess sich kein ganz sicheres Resultat erhalten, doch verhalten sie sich wahrscheinlich wie die anderen Metalle. Bezeichnet s das spec. Gewicht im festen, S das im flüssigen Zustande, beide bei der Schmelztemperatur, so ergiebt sich angenähert

Zinn $S/s = 1·0070$,
Zink $1·00180 < S/s < 1·00235$,
Wismuth $1·0310 < S/s < 1·0497$

so dass die meisten Metalle sich wie das Eis verhalten würden, doch stimmen mit WINKELMANN nicht alle Forscher überein, so will BILLET (27) für Blei, Wismuth,

Zinn, Natrium, Kalium und Quecksilber eine Ausdehnung beim Schmelzen gefunden haben.

W. Ch. ROBERTS und J. WRIGHTSON (28) fanden für das spec. Gewicht s im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, s_1 im flüssigen Zustand bei der Schmelztemperatur und die procentische Aenderung x beim Uebergang aus dem einen in den anderen folgende Werthe.

	s	s_1	x		s	s_1	x
Wismuth	9,82	10,055	2,3	Zink	7,2	6,48	11,10
Kupfer	8,8	8,216	7,1	Silber	10,57	9,51	11,2
Blei	11,4	10,37	9,93	Eisen	6,95	6,88	1,02
Zinn	7,5	7,025	6,72				

Die Resultate weichen z. Th. nicht unerheblich von denen von NIES und WINKELMANN ab. Bei dem Eisen fand sich ausserdem im plastischen Zustand das spec. Gewicht 9,5; von dem geschmolzenen Zustand bis zu diesem findet also eine starke Contraction und hierauf eine starke Ausdehnung statt.

Ebenso findet nach SIEMENS (29) bei Glas die Hauptcontraction beim Uebergang aus dem dünnflüssigen in den zähen, eine kleinere bei dem aus dem letzteren in den festen statt.

Genauere Untersuchungen über die Volumenänderungen beim Schmelzen liegen im Ganzen noch sehr wenige vor.

Das Volumen v eines Körpers wird, wenn es vor dem Schmelzen 100 war, nach demselben (30)

	Schmelzpunkt	v		Schmelzpunkt	v
Calciumchlorid	29°	109·65	Natriumphosphat	35°	105·09
Schwefel[1])	115°	105	Natriumhyposulfat	45°	105·10
Stearinsäure	70°	111	Jod (nach BILLET)	109°	120·3
Stearin in der bei 60° schmelzenden Mod.	100°	104·96	Eis (nach BUNSEN)	0°	91·7.

Sind die Ausdehnungscoefficienten im flüssigen und im festen Zustand nicht gleich, so werden die Curven, welche die Ausdehnung im flüssigen oder festen Zustand darstellen, passend verlängert, einander schneiden, und zwar bei einer Temperatur, die unterhalb des Schmelzpunktes liegt, sobald der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit grösser als der des festen Körpers ist und beim Schmelzen eine Ausdehnung eintritt, oder der Ausdehnungscoefficient der ersteren kleiner als der des letzteren ist und beim Schmelzen eine Contraction statthat. Ersteres ist bei Phosphor und den meisten Substanzen der Fall, letzteres dagegen beim Eis.

Bei der Temperatur nun, bei der die beiden Curven sich schneiden, haben die betreffenden Körper gleiche Temperatur und gleiches Volumen und müsste, falls nicht die Moleküle der Flüssigkeit und des festen Körpers verschieden sind, unterhalb dieser Temperatur nur ein einziger Zustand statthaben können, d. h. es müsste unterhalb dieser Temperatur keine Flüssigkeit mehr existiren können, also ein überschmolzener Körper stets bei derselben erstarren.

Von denjenigen Wärmemengen, die zur Ueberführung aus einem Aggregatzustand in den andern verbraucht werden, werden wir unter Wärme sprechen.

[1]) Schon vor dem Schmelzen starke Ausdehnung.

Siedepunkt.

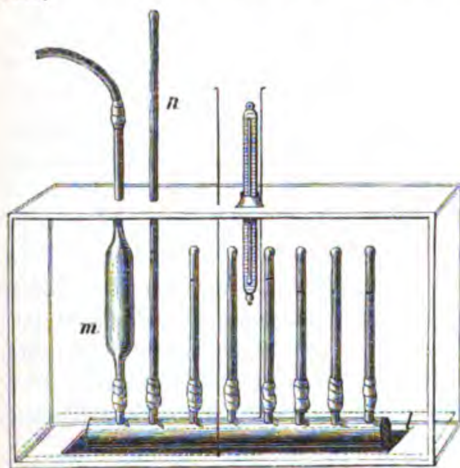
Stellt man zwei ausgekochte Barometerröhren neben einander auf, so steht in ihnen das Quecksilber gleich hoch. Bringt man dann über das Quecksilber in dem einen Rohr einen Tropfen einer Flüssigkeit oder eines flüchtigen festen Körpers, so sinkt das Quecksilber in demselben und zwar in verschieden hohem Grade, je nach der Natur der Substanz, aber unabhängig von der Grösse des vom Dampf erfüllten Raumes, falls nur ein Ueberschuss der Flüssigkeit vorhanden ist. Die Senkung des Quecksilbers bezeichnet man mit dem Namen der Spannkraft des Dampfes, sie liefert den von den Dämpfen ausgeübten Druck. Je höher die Temperatur wird, um so höher ist die Spannkraft. Man hat für eine Anzahl von Körpern die zusammen gehörigen Spannkräfte und Temperaturen bestimmt, und dieselben graphisch in Curven verzeichnet; dabei dienen als Abscissen die Temperaturen, als Ordinaten die Spannkräfte.

Die zur Bestimmung der Spannkräfte dienenden experimentellen Methoden sind ausser der oben erwähnten hauptsächlich folgende.

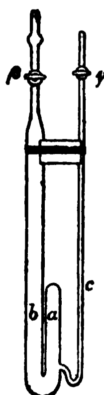
In einen eisernen innen hohlen Klotz sind nach WÜLLNER (vergl. Fig. 10 unten) oben eine Reihe eiserner, am Ende trichterförmig erweiterter Röhren eingeschraubt; in diese können mittelst Kautschukstöpseln Röhren von Glas eingesetzt werden. Man kocht dieselben zunächst mit Quecksilber gefüllt aus, schiebt dann den Stöpsel über, entfernt oben etwas Quecksilber, füllt dafür etwas Flüssigkeit ein und kehrt dann dieselben in den Trichtern, die ebenso wie der ganze Hohlraum des Klotzes mit Quecksilber gefüllt sind, um. Das eine Rohr wird mit einer Flüssigkeit gefüllt, deren Spannkraft bekannt ist, etwa Wasser. Das birnenförmige Rohr *m* ist in seinen Dimensionen so gewählt, dass es das gesammte in den abgekürzten Barometern enthaltene Quecksilber aufzunehmen vermag. Sein Ende ist mit einer Pumpe verbunden. Man evacuirt, bis die Quecksilberkuppen unter dem Ende der verschiedenen Röhren stehen und bestimmt dann die Differenz ihrer Stellungen in dem mit Wasser gefüllten Rohr und in den übrigen.

G. WIEDEMANN (32) Fig. 10 erweitert die in einem Flintenlauf eingeschraubten Röhren nicht. Er wählt dieselben so weit, dass die Barometerröhren gerade hineingehen und dreht auf der Aussenseite Rinnen ein. Es werden dann die Röhren wie bei WÜLLNER gefüllt. Ueber die Röhren werden Kautschukschläuche gezogen, die man mit Draht festbindet. Der ganze gefüllte Apparat wird dann an Schlingen in einen mit Wasser gefüllten und mit einem Rührer versehenen, auf beiden Seiten mit Glaswänden geschlossenen Kasten versenkt. (*n* ist ein Barometer.)

(C. 10.)



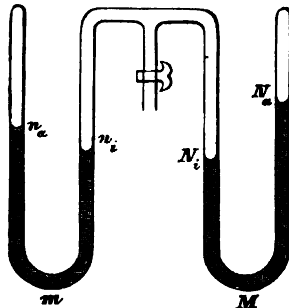
Eine recht zweckmässige Anordnung ist von D. KONOWALOW (33) angegeben worden. Die Abbildung des Apparates giebt die Figur 11. Auf *a* und *b* sind Millimetertheilungen angebracht. Man giesst zunächst so viel Hg ein, als nöthig ist, um *a*, *c* und einen kleinen Theil von *b* zu füllen und saugt durch Verbinden



von *b'* mit einer Pumpe durch das Ganze trockene Luft unter gleichzeitigem Erhitzen. Dann füllt man *a* durch Neigen ganz mit Quecksilber. Hierauf füllt man durch γ in *c* die zu untersuchende Flüssigkeit, pumpt bei *c*, bis dieselbe bis zum Hahn gestiegen ist, schliesst dann γ und pumpt bei β; über der Flüssigkeit in *c* bildet sich ein luftleerer Raum, in den etwa in der Flüssigkeit absorbirte Luft entweicht. Hierauf erwärmt man die Substanz in *c* so stark, dass ein Theil der Flüssigkeit nach *a* hingetrieben wird. Den Rest saugt man aus *c* und schliesst dann γ. Der Apparat wird darauf in ein Wasserbad getaucht und *b* durch ein T-Rohr einmal mit einer Luftpumpe, andererseits mit einem offenen Manometer verbunden. Man liest dann einmal die Druckdifferenz in *a* und *b* und am offenen Manometer ab. Diejenige zwischen *a* und *b* betrug zwischen 3 und 5 Millim.

Statt Quecksilbermanometer zu verwenden, benutzt MOSER (34) Wassermanometer, die Druckänderungen erscheinen dann etwa 14 mal grösser. Die einfachste Form des Apparates ist die nebenstehende.

Die Manometer *m* und *M* werden mit Salzlösung und Wasser gefüllt und dann durch den Hahn so viel Luft entfernt, dass das Niveau der Flüssigkeitssäulen in dem abgeschlossenen Schenkel eine Depression zeigt, dann misst man den Niveauunterschied und findet, um wie viel grösser die Spannung des Wasserdampfes als die der Salzlösung ist.



An Stelle der oben erwähnten Interpolationsformeln haben verschiedene Forscher, wie DÜHRING (35), WINKELMANN (36), MONDESIR (37) Relationen finden wollen, die die Dampfspannungen bei einem Körper mit denen bei einem andern verbinden sollen, ohne indess eine durchgreifende Uebereinstimmung für alle Drucke und besonders für hohe Temperaturen zu erzielen. Dies ist besser VAN DER WAALS (38) durch den oben besprochenen Kunstgriff gelungen.

Er stellt für die Spannkräfte bei verschiedenen Temperaturen und die dabei auftretenden Volumänderungen folgende Sätze auf:

Ist für verschiedene Körper die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen Temperatur, so ist auch der Druck des gesättigten Dampfes für dieselben ein gleich grosser Theil des kritischen Druckes und ferner ist das Volumen, sowohl des gesättigten Dampfes wie das der Flüssigkeit ein gleich grosser Theil des kritischen Volumens. Endlich ist die Differenz zwischen den specifischen Dampf- und den Flüssigkeitsvolumen multiplicirt mit dem Molekulargewicht und dividirt durch das Volumen der Moleküle bei Drucken, die gleiche Theile des kritischen Druckes sind, für alle Körper dasselbe.

Wir geben im Folgenden die Spannkräfte von Wasser und Quecksilber, die für den Chemiker von so grosser Wichtigkeit sind.

Spannkräfte des Wasserdampfes nach REGNAULT (39).

Temperat.	Dampfspanng. mm.	Temperat.	Dampfspanng. mm.	Temperat.	Dampfspanng. mm.
— 32°	0,320	+ 24	22,184	+ 99,8	754,57
— 30°	0,386	25	23,550	99,9	757,28
— 25	0,605	26	24,988	100,0	760,00

Temperat.	Dampfspanng. mm.	Temperat.	Dampfspanng. mm.	Temperat.	Dampfspanng. mm.
— 20	0,927	27	26,505	100,1	762,73
— 15	1,400	28	28,101	100,2	765,46
— 10	2,093	29	29,782	100,3	768,20
— 5	3,113	30	31,548	100,4	771,95
— 2	3,941	35	41,827	105	906,41
— 1	4,263	40	54,906	110	1075,37
0	4,600	45	71,391	115	1269,41
+ 1	4,940	50	91,982	120	1491,28
+ 2	5,302	55	117,478	125	1743,88
+ 3	5,687	60	148,791	130	2030,28
+ 4	6,097	65	186,945	135	2353,73
+ 5	6,534	70	233,093	140	2717,63
+ 6	6,998	75	288,517	145	3125,55
+ 7	7,492	80	354,643	150	3581,23
+ 8	8,017	85	433,041	155	4088,56
+ 9	8,574	90	525,450	160	4651,62
+ 10	9,165	95	633,778	165	5274,54
+ 11	9,792	98,5	720,15	170	5961,66
+ 12	10,457	98,6	722,75	175	6717,43
+ 13	11,162	98,7	725,35	180	7546,39
+ 14	11,908	98,8	727,96	185	8453,23
+ 15	12,699	98,9	730,58	190	9442,70
+ 16	13,536	99,0	733,21	195	10519,63
+ 17	14,421	99,1	735,85	200	11688,96
+ 18	15,357	99,2	738,50	205	12955,66
+ 19	16,346	99,3	741,16	210	14324,80
+ 20	17,391	99,4	743,83	215	15801,33
+ 21	18,495	99,5	746,50	220	17390,36
+ 22	19,659	99,6	749,18	225	19097,04
+ 23	20,888	99,7	751,87	230	20926,40

Die Zahlen von 98,5 bis 100,4° sollen dazu dienen, um den Siedepunkt des Wassers bei verschiedenen Drucken in der Nähe des Barometerstandes von 760 mm. kennen zu lernen.

Dampfspannung des Quecksilbers nach REGNAULT.

Temperat. des Luftthermomt.	Dampfspanng. mm.	Temperat. d. Luftthermomt.	Dampfspanng. mm.	Temperat. d. Luftthermomt.	Dampfspanng. mm.
0	0,0200	160	5,9002	320	368,73
10	0,0268	170	8,0912	330	450,91
20	0,0372	180	11,00	340	548,35
30	0,0530	190	14,84	350	663,18
40	0,0767	200	19,90	360	797,74
50	0,1120	210	26,35	370	954,65
60	0,1643	220	34,70	380	1139,65
70	0,2410	230	45,35	390	1346,71
80	0,3528	240	58,82	400	1587,96

Temperat. d. Luftthermomt.	Dampfspanng. mm.	Temperat. d. Luftthermomt.	Dampfspanng. mm.	Temperat. d. Luftthermomt.	Dampfspanng. mm.
90	0,5142	250	75,75	420	2177,53
100	0,7455	260	96,73	440	2933,99
110	1,0734	270	123,01	460	3888,14
120	1,5341	280	155,17	480	5072,43
130	2,1752	290	194,46	500	6520,25
140	3,0592	300	242,15	520	8264,96
150	4,2664	310	299,69		

Dampfspannung des Quecksilbers nach Hagen (40).

Temp.	Dampfspanng. mm.	Temp.	Dampfspanng. mm.
0	0,015	60	0,055
10	0,018	70	0,074
20	0,021	80	0,102
30	0,026	90	0,144
40	0,033	100	0,21
50	0,042	150	1,92
		200	15,95

Für niedere Temperaturen dürften die Hagen'schen Zahlen die richtigeren sein.

Wird eine grössere Menge Flüssigkeit in einem Raume erhitzt, in dem ein bestimmter Druck constant erhalten wird, etwa der der Atmosphäre, so genügt bei einer bestimmten Temperatur die Spannkraft der Theile an dem am meisten erhitzten Boden, um den Druck der Atmosphäre und der über dem Boden befindlichen Flüssigkeitssäule zu überwinden; es steigen Blasen auf, die Flüssigkeit siedet; die Temperatur, bei der dies eintritt, heisst der Siedepunkt; er hängt natürlich vom Drucke ab.

Fehlen günstige Bedingungen für die Bildung eines Gasbläschens, z. B. vollkommene Abwesenheit von Luft in der Flüssigkeit, Schweben der Flüssigkeit in Kugelgestalt innerhalb einer andern Flüssigkeit u. s. f., so tritt eine Verzögerung des Siedens ein, die sehr beträchtlich werden kann, und die, wenn einmal das Sieden beginnt, zu Explosionen führt.

In die Flüssigkeiten eingebrachte Körnchen von Platin, Sand etc. begünstigen das Sieden, indem an ihren Rauhigkeiten Luft anhaftet, die beim Erwärmen sich loslöst. Sobald diese entfernt ist, hört auch der günstige Einfluss des festen Körpers auf. Die Rauhigkeiten als solche sind demnach ohne Einfluss.

Die Constanz der Spannkraft bei constanter Temperatur lässt sich in folgender Weise erklären. In Folge der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung suchen die Flüssigkeitsmoleküle die Flüssigkeitsoberfläche zu verlassen. Ein Gleichgewichtszustand ist gegeben, sobald die Zahl der austretenden Moleküle ebenso gross ist, als die Zahl der aus der Umgebung nach der kinetischen Gastheorie in die Flüssigkeit eindringenden, von letzterer Zahl hängt Druck und Temperatur ab, während erstere allein durch die Temperatur bestimmt ist. Hält man daher die Temperatur constant, so ist bei einem ganz bestimmten Druck Gleichgewicht vorhanden. Ein Flüssigkeitsmolekül kann aber nur dann aus der Flüssigkeit heraustreten, wenn seine lebendige Kraft so gross geworden ist, dass sie bei der Arbeit, die bei dem Uebergang aus dem Innern der Flüssigkeit in den um-

gebenden Raum gegen die Anziehungskräfte geleistet wird, nicht aufgebraucht wird. Diese Arbeit ist aber sowohl von der Grösse der Kräfte bedingt, als auch von der Strecke, auf der diese Kräfte wirken, d. h. der Wirkungssphäre, sie hängt also eng mit der Capillaritätsconstante H zusammen. Eine vollkommene Theorie hat sich indess noch nicht entwickeln lassen.

Das Sieden selbst geht bei Gegenwart eines Gasbläschens in der Weise vor sich, dass an dem heissen Boden des Gefässes eine Reihe von Dampfmolekülen in dasselbe eindringen, das Bläschen wird dadurch vergrössert, löst sich vom Boden los und steigt auf. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn kein präformirtes Gasbläschen vorhanden ist. Besitzen auch einige Moleküle vereinzelt eine solche Geschwindigkeit, wie sie dem Gaszustande entspricht, so gelingt es ihnen doch nicht, die zur Bildung eines Hohlraumes schon in Folge der Capillarphänomene nöthige Arbeit zu leisten, dies tritt erst dann ein, wenn zufällig eine grössere Anzahl derselben an demselben Punkte zusammentrifft. Wann eine solche Dampfbildung eintritt ist aber vollkommen unbestimmt, daher erklären sich auch die spontanen Explosionen, die selbst dann noch eintreten, wenn die Flüssigkeit lange Zeit auf derselben Temperatur erhalten worden ist.

Den Siedepunkt bestimmt man am einfachsten in der Weise, dass man die Kugel eines Thermometers von dem Dampf umspülen lässt, es ist dies besser, als wenn man die Kugel in die Flüssigkeit selbst eintaucht; letzteres ist indess alsdann unumgänglich nöthig, wenn der Körper beim Sieden eine Zersetzung erfährt. Wirklich richtige Resultate erhält man aber nur dann, wenn man die Apparate so anordnet, wie sie zur Bestimmung des Siedepunktes bei Anfertigung von Thermometern dienen, d. h. wenn man den das Thermometer erwärmenden Dampf mit einem Dampfmantel von gleicher Temperatur umgiebt.

Eine mit schon sehr kleinen Mengen Substanz zu freilich nur sehr angenäherten Resultaten führende Methode hat PAWLEWSKI (42) angegeben. In ein kleines, oben mit einer seitlichen Oeffnung versehenes Röhrchen wird etwas von der Substanz gebracht und über dieselbe die Kugel eines Thermometers gestellt. Man erwärmt das Ganze und liest in dem Moment die Temperatur ab, in dem aus der seitlichen Oeffnung ein lebhafter Dampfstrahl austritt und das Thermometer einen momentanen Stillstand im Steigen zeigt.

Vielfach setzt man bei Angaben über den Siedepunkt stillschweigend voraus, dass derselbe bei dem Druck einer Atmosphäre ermittelt worden ist; neuerdings giebt man meist den Barometerstand mit an.

Zwischen den Differenzen der bei verschiedenen Substanzen gefundenen Siedepunkte bestehen gewisse Regelmässigkeiten. Dieselben sind aber nur angenähert gültig und können es auch nur sein, denn der Druck einer Atmosphäre ist eine durchaus willkürliche Grösse. Versuche von LANDOLT haben überdies bewiesen, dass diese Beziehungen sich mit dem Druck ändern, indem die zwischen den Siedepunkten verschiedener Substanzen vorhandenen Differenzen sich mit dem Druck und zwar in verschiedener Weise ändern. Vielleicht werden sich für die Temperaturen, bei denen die Spannkräfte gleiche Bruchtheile des kritischen Druckes sind, einfachere Resultate ergeben. Dass überhaupt Regelmässigkeiten auftreten, liegt wohl daran, dass für nahe aneinander liegende Glieder derselben homologen Reihe die kritischen Grössen nicht sehr verschieden sind, eventuell um gleichviel wachsen oder abnehmen.

Was zunächst die Elemente anbelangt, so zeigt sich beim Siedepunkt eine ähnliche Abhängigkeit vom Atomgewicht, wie bei den Schmelzpunkten. Nur

die auf den aufsteigenden Aesten der Volumcurve stehenden leicht schmelzbaren Elemente sind flüchtig, wie folgende Zusammenstellung[1]) zeigt:

I	H u. 70						Li
II				N u. 70?	O u. 70?	F u. 100?	Na 430—1236
III				P 563	S 720	Cl 240	K 990—1000
VI	Zn 1203	Ga ?		As 459	Se 938	Br 331	Rb ?
V	Cd 1045	Jn ?	Sn 1870—2070	Sb 1360—1870	Te u. 1600	J 487	Cc ?
VI	Hg 633	Tl ?	Pb 1870—2070	Bi 1360—1870			

Aus diesen noch recht unvollständigen Daten folgt: Jedes Element, das ein grösseres Atomvolumen besitzt als das ihm unmittelbar mit nächst kleinerem Atomgewicht vorher gehende, ist leichtflüssig und flüchtig, umgekehrt ist dasjenige strengflüssig und schwerflüchtig, dessen Atomvolumen kleiner oder doch nicht grösser ist als das des vorhergehenden Elements mit nächst kleinerem Atomgewicht.

Für organische Körper hat z. B. Kopp (44) gefunden, dass bei den Alkoholen sowie den Aethern in der Fettsäurereihe einem Zuwachs des Moleküles um CH_2 stets eine Zunahme des Siedepunktes um etwa 19° entspricht. Dieser sehr einfache, sowie einige andere ursprünglich ebenso einfache Sätze für andere Verbindungsreihen haben sich nicht als ganz correct erwiesen. Wir führen eine Reihe der angenommenen Regelmässigkeiten auf, doch müssen wir darauf aufmerksam machen, dass da, wo metamere Verbindungen ins Spiel kommen und es sich um kleine Differenzen zwischen den Siedepunkten handelt, die aufgestellten Sätze nur mit grosser Vorsicht als gültig angenommen werden dürfen, da auf den Siedepunkt schon kleine Verunreinigungen von Einfluss sind. Handelt es sich weiter um etwas höhere Temperaturen, so kommt eine Reihe von Fehlerquellen, wie die zeitweise Verschiebung des Nullpunktes des Thermometers u. s. f. (45) in Betracht, auf deren Elimination bisher noch gar nicht Rücksicht genommen worden ist, Reductionen auf das Luftthermometer sind ebenfalls so gut wie nie ausgeführt worden. Indess genügen in den meisten Fällen die Bestimmungen zur chemischen Charakterisirung.

Für die metameren Körper der Fettsäurereihe sucht A. Naumann (46) nachzuweisen, dass diejenigen, bei denen das Structur-Schema am meisten einem Kreise sich nähert, bei den also am meisten Seitenketten auftreten, denen tiefsten Siedepunkt, diejenigen dagegen, bei denen eine einfache Kette vorhanden ist, wie bei den primären Alkoholen, den höchsten besitzen. Naumann überträgt nun die schematische Darstellung ohne Weiteres auf die wahre Gestalt der Moleküle und schliesst weiter, dass bei einer Kugelgestalt die gegenseitige Annäherung der Moleküle eine weniger vollkommene ist, als bei der einfachen Kette. Das Sieden ist aber durch eine Ueberwindung der gegenseitigen Anziehung der Moleküle im Flüssigkeitszustande (s. dazu oben) bedingt, die im Allgemeinen um so grösser ist, je näher sich ihre Schwerpunkte befinden. Ein Beispiel für obigen Satz sind

[1]) Diese Tabelle ist L. Meyer (43), Moderne Theorie der Chemie, entnommen, doch sind eine Reihe neu bestimmter Werthe nachgetragen.

Propylcarbinol S. P. = 117, Isopropylcarbinol S. P. = 109, Methyläthylcarbinol S. P. = 90, Trimethylcarbinol S. P. = 82·5.

Für sauerstoffhaltige metamere Substanzen ist der Siedepunkt um so niedriger, je mehr der Sauerstoff, der seine Stellung verändert, nach der Mitte des Schemas für das Molekül hinrückt.

Für die Siedepunkte der verschiedenen Glieder der Fettsäurereihe gelten folgende Regelmässigkeiten:

1. Bei normalen Paraffinen ist sehr nahe vom Butan C_4H_{10} an die Siedepunktsdifferenz (37 — 4n), bis das Glied in der Klammer 19 wird, von da ab bleibt die Differenz 19. n bezeichnet hier wie im Folgenden die Anzahl der Glieder, von dem Körper an gerechnet, von dem man ausgeht, also im ersten Fall, dem Butan.

2. Für Verbindungen der Form $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CH_2\cdot CH_3$ ist sehr nahezu die Differenz 31.

3. Für Verbindungen der Form $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\ldots\ldots H_2CHC\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ ist die Differenz etwa 25.

Für die normalen Jodide, Bromide und Chloride lässt sich die Differenz der Siedepunkte zweier Homologen, wenn man resp. von Methyljodid, Methylbromid und Methylchlorid ausgeht, darstellen durch

$$40 + (32 - 2n), \quad 39 + (32 - 2n), \quad 13 + (33 - 2n).$$

Für die Acetate gilt eine ähnliche Relation vom Aethylacetat an 74 + (27 — 2n) bis zum Hexylacetat, dann wird die Differenz constant 19.

Bei den normalen Alkoholen und Fettäuren beträgt wenigstens bei ersteren bis zu dem Oktylalkohol die Differenz 19, bei letzteren bis zur Hexylsäure 22, um dann abzunehmen.

Während bei den obigen Verbindungen dem Eintreten der Methylgruppe an Stelle von *H* eine Zunahme des Siedepunktes entspricht, tritt in anderen Fällen eine Abnahme ein, so zeigen die Derivate des Glycols folgende Siedepunkte

$C_2H_4(OH)_2$ 197, $C_2H_3(CH_3)(OH)_2$ 188, $C_2H_2(CH_3)_2(OH)_2$ 183.

Bei den metameren aromatischen Verbindungen sieden die Tetrasubstitutionsderivate höher als die Triderivate des Benzols, diese höher als die Diderivate und diese höher als die Monoderivate, so z. B.

Tetramethylbenzol	190°,	Isobutylbenzol	160°,	Methyläthylbenzol	159°,
Aethylisoxylol	184°,	Trimethylbenzol	163°,	Propylbenzol	157°,
Diäthylbenzol	160°.				

Ersetzt man Wasserstoff durch Chlor oder ein anderes Haloid, so steigt dadurch der Siedepunkt, so bei den Substitutionsprodukten von Aethan, Toluol und Benzol also dann, wenn mit CH_3 eine andere Kohlenwasserstoffgruppe verbunden ist,

CH_3-CH_3	Gas	$C_6H_5-CH_3$	111	C_6H_6	80·5
CH_3-CH_2Cl	10°	$C_6H_5-CH_2Cl$	176	C_6H_5Cl	133
CH_3-CHCl_2	60°	$C_6H_5-CHCl_2$	208	$C_6H_4Cl_2$	171
CH_3-CCl_3	75°	$C_6H_5-CCl_3$	214	$C_6H_3Cl_3$	206
				$C_6H_2Cl_4$	240
				$C_5H\cdot Cl_5$	270
				C_6Cl_6	317.

Ist CH_3 dagegen mit CN verbunden, so treten grosse Unregelmässigkeiten auf, so ist für

	S. P.		S. P.
CH_3CN	81—82	$CHCl_2CN$	112—113
CH_2ClCN	123—124	CCl_3CN	83—84.

Ebenfalls grosse Unregelmässigkeiten treten bei den verschiedenen Chloressigsäuren auf. Es ist für

	S. P.		S. P.
$C_2H_4O_2$	118	$C_2H_2Cl_2O_2$	195
$C_2H_3ClO_2$	185	$C_2HCl_3O_2$	195

Einfache, überall gültige Beziehungen zwischen den Ortho-, Para- und Metaverbindungen haben sich nicht finden lassen, manchmal siedet die Orthoverbindung am höchsten, so bei dem Dimethyl-, Dibrom- und Dichlorbenzol, oft dagegen siedet sie am tiefsten, so bei den Bromanilinen und Bromphenolen, es kommt also hier bei der Stellung der Elemente auch noch ihre specifische Natur in Betracht.

SCHORLEMMER stellt folgende Körper zusammen:

	S. P.		S. P.
C_3H_7OH	97—98	$C_2H_6(OH)CH_3$	96—98
$C_5H_{11}OH$	137	$C_5H_{10}(OH)CH_3$	136
$C_7H_{15}OH$	175·7—177·5	$C_7H_{14}(OH)CH_3$	177—178.

Beim Uebergang aus einer Vertikalreihe in die andere wird die Siedepunktserhöhung, die dem Eintritt von CH_2 entspricht, gerade aufgehoben durch die Erniedrigung, die der Verschiebung von O nach der Mitte der Atomkette entspricht.

Vergleicht man Verbindungen, bei denen einmal zwei Phenylgruppen durch andere Elemente und Gruppen verbunden sind und solche, bei denen eine direkte Verbindung der Phenylgruppen unter Ausstossung von 2 Atomen Wasserstoff eingetreten ist, so unterscheiden sich ihre Siedepunkte um etwa 40°, z. B. Phenyläther $(C_6H_5)_2O$, Siedep. = 246° und Phenylenoxyd $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle O$, Siedep. = 287°.

Ersetzt man H_2 durch O, so wird in den meisten Fällen der Siedepunkt erhöht, so bei

Propan $(CH_5 — CH_2 — CH_3)$ Gas, Aceton $(CH_3 — CO — CH_3)$ 55°.

Anders verhält es sich bei Cyanverbindungen. Es ist

Propionitril	$CH_3 — CH_2 — CN$	96,
Acetylcyanid	$CH_3 — CO — CN$	93,
Nitril der Aethylglycolsäure	$C_2H_5O — CH_2 — CN$	134—135,
Cyankohlensäureäther	$C_2H_5O — CO — CN$	115—116.

Eigenthümlich ist noch die vollkommene Verschiedenheit der Siedepunkte von analog constituirten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, so ist

	S. P.		S. P.		S. P.		S. P.
C_2H_5OH	78·4	$(C_2H_5)_2O$	35	C_6H_5OH	182	$(C_6H_5)_2O$	246
C_2H_5SH	36	$(C_2H_5)_2S$	91	C_6H_5SH	167	$(C_6H_5)_2S$	292·5,

während also bei dem Uebergang aus Alkohol in Mercaptan der Siedepunkt fällt, steigt er bei dem aus Oxyd in Sulfid. E. WIEDEMANN.

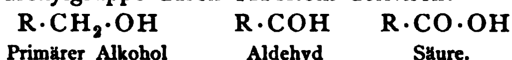
Aldehyde*). Nach dem Vorgange LIEBIG's, welcher den zuerst von DOEBEREINER 1821 (1) erhaltenen gew. Aldehyd näher untersuchte und benannte

*) 1) DOEBEREINER, SCHWEIGGER's Journ. 32, pag. 269. 2) LIEBIG, Ann. 14, pag. 133. 3) Ber. 5, pag. 699. 4) PIRIA, Ann. 100, pag. 104. 5) LIMPRICHT, Ann. 97, pag. 368. 6) WILLIAMSON, Ann. 91, pag. 87. 7) PAGLIANI, Ber. 10, pag. 2055. 8) CHIOZZA, Ann. 85, pag. 232. 9) KOLBE, Ann. 108, pag. 344. 10) RADZISZEWSKI, Ber. 10, pag. 321. 11) Ber. 14, pag. 675 u. 1950. 12) Ber. 13, pag. 2343 u. 14, pag. 1848. 13) Ber. 14, pag. 235. 14) TIEMANN, Ber. 13, pag. 382 u. 1965. 15) SCHIFF, Ann. 159, pag. 158. 16) ROTH, Ann.

(1835) (2) bezeichnet man als Aldehyde Körper, welche aus den Alkoholen durch Oxydation unter Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff entstehen *(Alkohol dehydrogenatus)* und die durch weitere Oxydation unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff in Säuren übergeführt werden. Sie bilden die Zwischenglieder zwischen den Alkoholen und Säuren:



und werden daher ihre Benennungen sowohl von den Alkoholen, als auch von den entsprechenden Säuren abgeleitet. So wird z. B. der gew. Aethylaldehyd auch als Essigsäurealdehyd (Acetaldehyd) bezeichnet. Nach der Structurtheorie, welche die typischen Gruppeneigenschaften auf bestimmte Atomgruppen zurückführt, sind die Aldehyde Körper, welche die Aldehydgruppe —CHO oder $-C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, mit einem zweiwerthig an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatom enthalten. Es ergiebt sich hieraus, dass nur die primären Alkohole befähigt sind, Aldehyde zu bilden, und dass letztere aus den entsprechenden Säuren durch Ersetzung der Hydroxylgruppe durch 1 H-Atom deriviren:



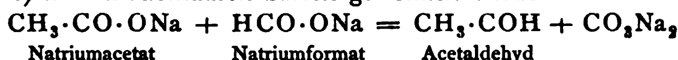
Ferner folgt aus dieser Auffassungsweise, dass es ausser den einfachen Aldehyden (mit nur einer CHO-Gruppe), auch mehrfache Aldehyde (mit mehreren

---

154, pag. 72. 17) GEUTHER, Ann. 126, pag. 62. 18) BRÜHL, Ann. 203, pag. 44. 19) KEKULÉ, Ann. 162, pag. 92. 20) CHIOZZA, Ann. 97, pag. 350. 21) BERTAGNINI, Ann. 85, pag. 273. 22) KRAUT, Ann. 137, pag. 110. 23) PERKIN, Ber. 8, pag. 1599 u. 10, pag. 299. 24) FITTIG, Ber. 14, pag. 1826. 25) WÜRTZ, Ber. 5, pag. 326 u. 14, pag. 2069. 26) KEKULÉ, Ann. 162, pag. 310. 27) A. W. HOFMANN, Ann. 145, pag. 357 u. VOLHARD, Ann. 176, pag. 128. 28) MULDER, Ann. 159, pag. 366. 29) HEINTZ, Ann. 138, pag. 43. 30) BUTLEROW, Zeit. f. Chem. 5, pag. 276. 31) BAEYER, Ber. 5, pag. 1095. 32) STÄDELER, Jahresb. 1859, pag. 329. 33) ERLENMEYER, Ber. 13, pag. 309 u. 14, pag. 320. 34) KEKULÉ u. ZINKE, Ann. 162, pag. 125. 35) SIMPSON, Zeitsch. f. Chem. 3, pag. 660. 36) KLINGER, Ber. 11, pag. 1023 u. 2205. 37) WISLICENUS, Ann. 207, pag. 340. 38) GRIMAUX, Ber. 10, pag. 903. 39) SCHÄFFER, Ber. 4, pag. 366. 40) GUSTAVSON, Ber. 7, pag. 731. 41) SCHIFF, Ber. 14, pag. 2562. 42) PINNER, Ann. 179, pag. 21. 43) KRAFFT, Ber. 10, pag. 2035. 44) KRAFT, Ber. 13, pag. 1414. 45) ARONSTEIN, Ann., Suppl. 3, pag. 180. 46) BAEYER, Ann. 155, pag. 283. 47) KEKULÉ, Ann. 162, pag. 92. 48) LIEBEN, Ber. 14, pag. 514 u. 516. 49) BAEYER. Ber. 2, pag. 399. 50) LJUBAVIN, Ber. 10, pag. 1366 u. 14, 1713. 51) WYSS, Ber. 10, pag. 1365. 52) BREDT, Ber. 13, pag. 1061. 53) TÖNNIES, Ber. 12, pag. 1203. 54) HILL, Ber. 13, pag. 734. 55) ABELJANZ, Ann. 164, pag. 216. 56) WÜRTZ, Jahresb. 1872, pag. 449 u. Ber. 14, pag. 2069. 57) DEBUS, Ann. 100, pag. 1 u. 110, pag. 316. 58) BÖTTINGER, Ann. 198, pag. 206. 59) BECKURTS u. OTTO, Ber. 14, pag. 584. 60) BÖTTINGER, Ann. 198, pag. 209. 61) LIMPACH, Ann. 190, pag. 295. 62) HILL, Ber. 11, pag. 1671. 63) LIEBIG u. WÖHLER, Ann. 3, pag. 249. 64) OPPENHEIM, Ber. 2, pag. 213. 65) GRIMAUX, Ann. 143, pag. 80. 66) ETARD, Compt. rend. 90, pag. 535. 67) HERZFELD, Ber. 10, pag. 1271. 68) E. FISCHER, Ber. 13, pag. 707. 69) GABRIEL u. MEYER, Ber. 14, pag. 830. 70) CANNIZARO, Ann. 119, 254. 71) BAEYER, Ber. 13, pag. 306. 72) ERLENMEYER, Ber. 13, pag. 304. 73) ETARD, Ber. 13, pag. 848. 74) CHIOZZA, Ann. 97, pag. 350. 75) REIMER, Ber. 9, pag. 423 u. REIMER u. TIEMANN, Ber. 9, pag. 824 u. 1268. 76) TIEMANN, Ber. 10, pag. 213. 77) Ders., Ber. 14, pag. 969. 78) Ders., Ber. 11, pag. 767. 79) FITTIG, Ann. 159, pag. 149. 80) TIEMANN, Ber. 9, pag. 1269 u. 14, pag. 2015. 81) FITTIG, Zeit. f. Chem. 5, pag. 327. 82) TIEMANN, Ber. 14, pag. 1988. 83) Ders., Ber. 10, pag. 2213. 84) TIEMANN, Ber. 13, pag. 2359. 85) Ders., Ber. 12, pag. 993. 86) Ders., Ber. 10, pag. 2211. 87) Ders., Ber. 13, pag. 2355. 88) Ders., Ber. 9, pag. 1268. 89) Ibid., pag. 1280. 90) HEUERT, Ber. 11, pag. 237.

Aldehydgruppen) giebt, und dass weiter auch Aldehyde von gemischter Function (Aldehydsäuren, Aldehydalkohole etc.) existiren können.

Die Bildung der einfachen Aldehyde durch Oxydation der einwerthigen primären Alkohole kann direkt durch Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von Platinschwamm oder durch Ozon erfolgen, wird aber zweckmässiger durch Erhitzen der Alkohole mit Manganhyperoxyd (oder Kaliumdichromat) und verdünnter Schwefelsäure bewirkt ($R \cdot CH_2 \cdot OH + O = R \cdot CHO + H_2O$). In einigen Fällen empfiehlt es sich, zur Vermeidung einer weitergehenden Oxydation, wässrige Chromsäurelösung anzuwenden (3). Aus den entsprechenden Säuren können die Aldehyde durch Destillation eines Gemenges der Alkalisalze (oder besser der Calciumsalze) mit ameisensauren Salzen gewonnen werden:



$$\underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3 \cdot CO \cdot ONa} + \underset{\text{Natriumformat}}{HCO \cdot ONa} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot COH} + CO_3Na_2$$

Diese zuerst von Piria (4) und Limpricht (5) ausgeführte Reaction, nach welcher die Aldehyde als Wasserstoffverbindungen der Säureradicale aufgefasst werden können, wurde theoretisch schon von Williamson (6) aus seinen Untersuchungen über die Bildungsweise der gemischten Ketone erschlossen. Neben Aldehyden werden bei dieser Reaction in geringer Menge auch Alkohole gebildet (7). Ein anderes Verfahren zur Umwandlung von Säuren in Aldehyde besteht in der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf die Chloride und Anhydride der Fettsäuren [$(C_2H_3O)_2O + H_2 = C_2H_4O + C_2H_4O_2$], wobei indessen die Aldehyde meist weiter zu Alkoholen reducirt werden. In ähnlicher Weise ist der Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ aus Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$ durch Einwirkung von Kupferwasserstoff (8) und aus Benzoylcyanid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$ mittelst Zink und Salzsäure (9) erhalten worden.

Eine Reihe anderer Bildungsweisen der Aldehyde erklärt sich aus ihrer Auffassung als Oxyde der zweiwerthigen Gruppen (oder Aldehydradicale) $R \cdot CH=$, oder als Anhydride der wenig beständigen oder meist nicht existenzfähigen Dihydroxylverbindungen $R \cdot CH\langle {}^{OH}_{OH}$. So kann der Aethylaldehyd als Aethylidenoxyd $CH_3 \cdot CH{=}O$ oder als Anhydrid des Aethylidendihydrates $CH_3 \cdot CH\langle {}^{OH}_{OH}$ bezeichnet werden. Ueberall, wo solche Dihydroxylverbindungen (nach Analogie mit den Glycolen) gebildet werden sollten, entstehen durch Abspaltung von Wasser Aldehyde: $CH_3 \cdot CH(OH)_2 = CH_3 \cdot CHO + H_2O$. Es beruht hierauf die Bildung von Aethylaldehyd aus Aethylidenchlorid $CH_3 \cdot CHCl_2$, von Benzaldehyd aus Benzylidenchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ etc., bei Erhitzen der Chloride mit Wasser und Bleioxyd; ferner die Entstehung von Aldehyden aus ihren ester- und ätherartigen Verbindungen [wie Aethylidendiacetylester $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)_2$ und Methylendiäthyläther $CH_2(O \cdot C_2H_5)_2$] beim Verseifen mittelst Alkalien oder Schwefelsäure. In ähnlicher Weise entstehen beim Erhitzen mit Schwefelsäure, durch Abspaltung von Ameisensäure $HCO \cdot OH$ (oder von CO und H_2O), aus der Glycolsäure $CH_2\langle {}^{OH}_{CO \cdot OH}$ Methylaldehyd CH_2O, aus der Milchsäure $CH_3 \cdot CH\langle {}^{OH}_{CO \cdot OH}$ Aethylaldehyd etc. Eine direkte Synthese von Aldehyden durch Einführung der Aldehydgruppe CHO gelingt nur in der Benzolreihe bei den Phenolen (s. pag. 207).

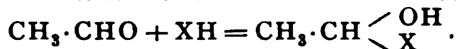
Natürlich gebildet kommen Aldehyde, da sie durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Säuren oxydirt werden, nur selten vor, — so der Cuminaldehyd im Römisch-Kümmelöl, der Zimmtaldehyd im Zimmtöl. Einige können aus ihren natürlich vorkommenden Verbindungen leicht gewonnen werden, — so der Benz-

aldehyd (Bittermandelöl) aus dem Amygdalin der bittern Mandeln. Ausser nach den oben erwähnten Methoden entstehen Aldehyde, obgleich in geringer Menge, auch durch trockene Destillation oder Oxydation von Eiweissstoffen und anderen complicirteren Verbindungen.

Eigenschaften und Reactionen. Aehnlich wie die Glieder anderer homologen Reihen, zeigen uns die Aldehyde in ihren physikalischen Eigenschaften eine allmähliche Gradation, indem die niedrigsten Glieder gasförmig oder leicht flüchtig, die mittleren flüssig und die höheren fest und nicht mehr unzersetzt destillirbar sind. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper, die indessen leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Säuren übergehen. Auf dieser leichten Oxydirbarkeit beruht auch die Eigenschaft vieler Aldehyde oder ihrer Verbindungen in alkoholischer alkalischer Lösung beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff zu leuchten (10). Leichter als durch Sauerstoff wird die Oxydation der Aldehyde durch andere Oxydationsmittel bewirkt. Auch beim Erhitzen mit Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung, werden die Aldehyde häufig unter Wasserstoffentwicklung zu Säuren oxydirt ($CH_3 \cdot CHO + KOH = CH_3 \cdot CO \cdot OK + H_2$), wobei durch den freiwerdenden Wasserstoff gewöhnlich ein zweites Aldehydmolekül zu Alkohol reducirt wird; so entsteht aus Benzaldehyd benzoësaures Salz und Benzylalkohol.

Besonders charakteristisch für die Aldehyde ist ihre leichte Oxydirbarkeit durch Oxyde und Salze der Edelmetalle, wobei letztere in freiem Zustande abgeschieden werden. Fügt man zu einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung eine wässrige Aldehydlösung, so scheidet sich beim Erwärmen das reducirte Silber an den Gefässwandungen meist als *Metallspiegel* ab. Aehnlich werden auch alkalische Kupferoxydlösungen durch viele Fettaldehyde reducirt (11). Diese Reactionen sind jedoch nicht der Aldehydgruppe allein eigen, sondern kommen auch einigen anderen Atomgruppirungen zu (vergl. Benzoylcarbinol und Glycidalkohol). Eine andere sehr empfindliche, und, wie es scheint, stets den Aldehyden eigene Reaction, besteht in der intensiv violetten Färbung, welche sie in durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinsalzlösungen erzeugen (12).

Wie zur Aufnahme von Sauerstoff sind die Aldehyde auch zu verschiedenen anderen Reactionen befähigt, welche alle auf der direkten Bindung von zwei Affinitäten durch die Aldehydgruppe CHO beruhen, wobei in letzterer die doppelte Bindung des Sauerstoffatomes in eine einfache übergeht:



$$CH_3 \cdot CHO + XH = CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown X \end{matrix} .$$

So werden sie durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser, Zink und Ammoniak) in primäre Alkohole übergeführt: $CH_3 \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. Zugleich findet hierbei häufig eine Condensation zweier Aldehydmoleküle statt (s. pag. 192). Sehr charakteristisch für fast alle Aldehyde (wie auch für manche Ketone) ist ihre Fähigkeit, mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen zu bilden $\left(CH_3 \cdot CHO + HSO_3K = CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3K \end{matrix}\right)$, welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Dieselben sind in den gesättigten Sulfitlösungen meist unlöslich oder können durch Alkohol aus diesen Lösungen gefällt werden; durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder mit Alkalicarbonaten werden aus ihnen wieder die Aldehyde abgeschieden: $CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3H \end{matrix} = CH_3 \cdot CHO + SO_3H_2$. Es werden daher diese Reactionen

häufig zur Abscheidung und Reinigung der Aldehyde von anderen Substanzen angewandt. Mit trockner oder wässriger Cyanwasserstoffsäure [in einigen Fällen wendet man besser Cyankalium und Salzsäure an (13)], verbinden sich die Aldehyde zu Oxycyaniden oder Nitrilen von Oxysäuren $\left(CH_3\cdot CHO + CNH = CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{smallmatrix}\right)$, welche durch conc. Mineralsäuren in Oxysäuren übergeführt werden, durch Alkalien aber oder beim Destilliren sich meist in ihre Componenten spalten. Diese Oxycyanide bilden mit alkoholischem Ammoniak Amidocyanide $\left(CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{smallmatrix} + NH_3 = CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown CN\end{smallmatrix} + H_2O\right)$, welche auch durch Einwirkung von CNH auf die Aldehydammoniake entstehen $\left(CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} + CNH = CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup CN\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} + H_2O\right)$ (14), und zur Darstellung von Amidosäuren dienen.

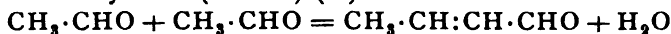
Wie mit CNH vereinigen sich die Aldehyde auch mit Ammoniak zu Oxyamiden oder Aldehydammoniaken $\left(CH_3\cdot CHO + NH_3 = CH_3\cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\right)$ welche aus der ätherischen Lösung der Aldehyde meist krystallinisch gefällt und durch Säuren leicht wieder in ihre Componenten gespalten werden. Dieselben vermögen leicht durch Condensation mehrerer Moleküle unter Austritt von Wasser verschiedenartige Basen zu bilden (vergl. Isoamylaldehyd und Acroleïnammoniak); bei den Aldehyden der Benzolreihe tritt eine solche Condensation gewöhnlich sogleich bei der Einwirkung von Ammoniak ein (vergl. Benzaldehyd, pag. 204). Aehnlich wie mit Ammoniak, aber unter sofortigem Austritt von Wasser, vereinigen sich die Aldehyde auch mit den primären und secundären Aminen und Anilinen (15), ferner auch mit Säureamiden und Harnstoff. So entsteht aus Benzaldehyd und Acetamid die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_2H_3O)_2$ (16). Sehr bemerkenswerthe ähnliche Verbindungen geben die Aldehyde mit den vom Benzol ableitbaren Diaminen der Orthoreihe, welche als Aldehydine bezeichnet werden (s. diese).

Als Oxyde der zweiwerthigen Radicale $R\cdot CH=$ oder als Anhydride der Dihydroxylverbindungen $R\cdot CH(OH)_2$ (s. pag. 189) vermögen die Aldehyde leicht Derivate der letzteren zu bilden, ähnlich wie aus Aethylenoxyd Aethylenderivate entstehen. So bilden sie beim Erhitzen mit Alkoholen auf 100° die sogen. Acetale (17), wie $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (s. Methylal und Acetal, pag. 197). Dieselben entstehen auch durch direkte Oxydation von Alkoholen, indem die zunächst gebildeten Aldehyde sich mit dem Alkohol vereinigen. Aehnlich den gew. Aethern werden die Acetale durch Alkalien nicht verändert, zerfallen aber beim Erhitzen mit Essigsäure in Aldehyde und Essigsäureester. Erhitzt man die Aldehyde mit Säureanhydriden (wie Essigsäureanhydrid), so bilden sie Ester, — wie $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_3O)_2$ Aethylidendiacetat, welche durch Alkalien wieder in Aldehyd und Säure gespalten werden.

Auf einer ähnlichen partiellen Loslösung des zweiwerthig gebundenen Sauerstoffs der Aldehydgruppe und einer ringförmigen Verkettung mehrerer Aldehyderadicale $R\cdot CH=$ mittelst der Sauerstoffatome beruht wahrscheinlich die Polymerisation der Aldehyde, welche besonders leicht bei den niederen Gliedern eintritt. So verwandelt sich der Formaldehyd CH_2O meist sogleich in das polymere Trioxymethylen, $(CH_2O)_3$, der Aethylaldehyd in Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$ und Metaldehyd, $(C_2H_4O)_n$. Dass in diesen Polymeren nicht die Kohlenstoffatome direkt verkettet sind, ergiebt sich daraus, dass dieselben sehr leicht, meist

schon beim Erhitzen in die einfachen Aldehydmoleküle gespalten werden. Eine Bestätigung dafür, dass die Verkettung durch die Sauerstoffatome bewirkt ist, ergiebt sich aus den für das Lichtbrechungsvermögen erkannten Gesetzmässigkeiten (18).

Eine andere Art der Condensation der Aldehyde, welche speciell als Aldehyd-Condensation bezeichnet wird, erfolgt unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen (wie Zinkchlorid, Chlorwasserstoff, Natriumacetat) und findet in der Weise statt, dass das Sauerstoffatom einer Aldehydgruppe dem Kohlenwasserstoffradical (meist der Methylgruppe) eines zweiten Aldehydmoleküls 2 Atome Wasserstoff unter Bildung von Wasser entzieht und die zwei C-Atome mittelst der frei gewordenen Affinitäten sich miteinander verketten. So entsteht aus Aethylaldehyd Crotonaldehyd (KEKULÉ) (19), aus Benzaldehyd und Aethylaldehyd Zimmtaldehyd etc. (CHIOZZA) (20):



$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHO + H_2O$$

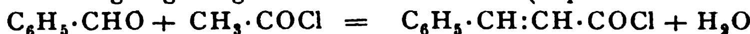
2 Mol. Aethylaldehyd — Crotonaldehyd



$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$$

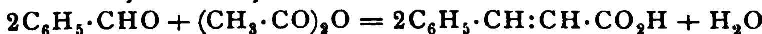
Benzaldehyd — Aethylaldehyd — Zimmtaldehyd.

In ähnlicher Weise wie mit den Aldehyden der Fettreihe reagiren die aromatischen Aldehyde (wie Benzaldehyd) auch mit den Chloriden der Fettsäuren [BERTAGNINI (21) und KRAUT (22)] und mit den Anhydriden derselben (PERKIN) (23) unter Bildung ungesättigter aromatischer Säuren (resp. ihrer Chloride):



$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot COCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl + H_2O$$

Benzaldehyd — Acetylchlorid — Zimmtsäurechlorid



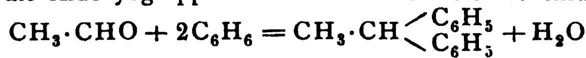
$$2C_6H_5 \cdot CHO + (CH_3 \cdot CO)_2O = 2C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H + H_2O$$

Essigs.-Anhydrid — Zimmtsäure.

Die letztere Reaction findet nach PERKIN namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart der Natriumsalze der Fettsäuren statt, welche Wasser-entziehend wirken; nach FITTIG aber reagiren hierbei die Aldehyde nicht auf die Anhydride, sondern auf die Natriumsalze der Fettsäuren (24).

Bei der Bildung des Crotonaldehydes aus Aethylaldehyd tritt als Zwischenprodukt zunächst das sogen. Aldol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, auf (WÜRTZ) (25), ein Alkoholaldehyd, welcher weiter durch Abspaltung von Wasser Crotonaldehyd bildet. Auf einer ähnlichen Atomverkettung beruht die Bildung von Butylenglycol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylaldehyd (KEKULÉ) (26), ferner von Hydrobenzoïn, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ aus Benzaldehyd.

In etwas anderer Weise verläuft die durch Schwefelsäure oder Zinnchlorid vermittelte Condensation der Aldehyde mit den Benzolkohlenwasserstoffen, indem hierbei die Aldehydgruppe auf zwei andere Moleküle einwirkt:



$$CH_3 \cdot CHO + 2C_6H_6 = CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Diphenyläthan.

Aehnlich wirken die Aldehyde, namentlich die der Benzolreihe, auf die Phenole und die primären und tertiären Aniline ein, wobei Oxy- und Amidoderivate der Diphenyl- und Triphenylmethane (s. diese) gebildet werden.

Schliesslich vermögen die Aldehyde, gleich den meisten anderen Kohlenwasserstoffverbindungen, bei der Einwirkung von Chlor und Brom Substitutionsprodukte zu bilden. Hierbei wird gewöhnlich das mit der Aldehydgruppe CHO verbundene Radical substituirt, und nur in selteneren Fällen der Wasserstoff der Aldehydgruppe selbst; so entsteht aus Benzaldehyd ausschliesslich Benzoylchlorid,

$C_6H_5\cdot COCl$. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid etc. wird, wie in analogen Fällen, der Aldehydsauerstoff durch zwei Halogenatome ersetzt: aus Aethylaldehyd entsteht so Aethylidenchlorid, $CH_3\cdot CHCl_2$, aus Benzaldehyd Benzylidenchlorid, $C_6H_5\cdot CHCl_2$. Es sprechen diese Reactionen dafür, dass in den Aldehyden das Sauerstoffatom zweiwerthig an Kohlenstoff gebunden ist, was auch durch das Atomvolum und das Lichtbrechungsvermögen der Aldehyde erwiesen wird. Aehnlich wie durch Chlor wird der Sauerstoff der Aldehyde bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff durch Schwefel ersetzt, unter Bildung von Thioaldehyden, wie $CH_3\cdot CHS$, welche ähnlich den Sauerstoffaldehyden leicht zu Polymerisationen und anderen Umwandlungen befähigt sind.

Die im Vorhergehenden im Allgemeinen charakterisirten Aldehyde können in folgende Gruppen zusammengefasst werden:

I. Aldehyde der Fettklasse.

1. Grenzaldehyde.

$HCHO$ Methylaldehyd
$CH_3\cdot CHO$ Aethylaldehyd
$C_2H_5\cdot CHO$ Propylaldehyd
$C_3H_7\cdot CHO$ Butylaldehyde etc.

2. Ungesättigte Aldehyde.

$C_2H_3\cdot CHO$ Acrylaldehyd
$C_3H_5\cdot CHO$ Crotonaldehyd

3. Zweiwerthige Aldehyde.

$CHO-CHO$ Glyoxal
$C_2Br_2\langle{}^{CHO}_{CHO}$ Mucobromsäurealdehyd

4. Aldehyd-Alkohole.

$CHO-CH_2\cdot OH$ Glycolylaldehyd
$C_3H_6\langle{}^{OH}_{CHO}$ Aldol

5. Aldehyd-Säuren.

$CHO-CO\cdot OH$ Glyoxylsäure
$C_6H_{12}\langle{}^{CHO}_{CO\cdot OH}$ Korksäurealdehyd
$C_2H_2\langle{}^{CHO}_{CO\cdot OH}$ Fumarsäurealdehyd
$C_2Br_2\langle{}^{CHO}_{CO\cdot OH}$ Sog. Mucobromsäure.


$C_4H_3O\cdot CHO$ Furfurol*).

II. Aldehyde der Benzolklasse (Aromatische Aldehyde).

1. Einwerthige Aldehyde.

$C_6H_5\cdot CHO$ Benzaldehyd
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHO$ Phenylacetaldehyd
$C_6H_4(CH_3)\cdot CHO$ Tolylaldehyde
$C_6H_4(C_3H_7)\cdot CHO$ Cuminaldehyde
$C_6H_5\cdot C_2H_2\cdot CHO$ Zimmtaldehyd

2. Oxyaldehyde oder Aldehydphenole.

$C_6H_4\langle{}^{OH}_{CHO}$ Oxybenzaldehyde
$C_6H_3\{{}^{(OH)_2}_{CHO}$ Dioxybenzaldehyde
$C_6H_3\{O\rangle CH_2\{O\}, CHO$ Piperonal.

3. Aldehydsäuren.

$C_6H_3(OH)\langle{}^{CHO}_{CO\cdot OH}$ Oxybenzaldehydcarbonsäuren.
$C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\langle{}^{CHO}_{CO\cdot OH}$ Opiansäure.

---

*) Das Furfurol wird in Art. Schleimsäure abgehandelt.

I. Aldehyde der Fettklasse.

1. Einwerthige Aldehyde der Grenzreihe: $C_nH_{2n}O$.

2. Methylaldehyd, CH_2O, gewöhnlich Formaldehyd oder Oxymethylen genannt, ist nur in wässeriger Lösung und in Dampfform bekannt. Er entsteht durch Oxydation von Methylalkohol, wenn man dessen Dämpfe mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale oder durch eine glühende Platinröhre leitet; die entweichenden Verbrennungsgase werden in Wasser aufgefangen (HOFMANN) (27). Ferner bildet er sich beim Destilliren von ameisensaurem Calcium (28), wobei jedoch grösstentheils Methylalkohol entsteht. Seine wässerige Lösung besitzt einen stechenden Geruch, reducirt ammoniakalische Silberlösung und scheidet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Trithiomethylen $(CH S)_3$ aus. Beim Destilliren der Lösung geht ein Theil des Formaldehydes über, während der Rückstand sich in das feste polymere Paramethaldehyd oder Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ umwandelt. Dasselbe entsteht auch bei längerem Stehen von wässerigem Formaldehyd, und wird direkt beim Erhitzen von Methylendiacetat, $CH_2(O\cdot C_2H_3O)_2$, mit Wasser auf 100°, ferner bei der Einwirkung von Silberoxyd oder Silberoxalat auf Methylenjodid CH_2J_2 gebildet. Am leichtesten gewinnt man das Trioxymethylen durch Erhitzen von glycolsaurem oder diglycolsaurem Calcium mit Schwefelsäure (HEINTZ) (29). Das Trioxymethylen bildet eine undeutlich krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, welche beim Erwärmen stechend riecht, bei 152° schmilzt und schon unter 100° sublimirt. Die Dämpfe besitzen ihrer Dichte nach die Molekularformel CH_2O; beim Abkühlen aber verdichten sie sich wieder zu Trioxymethylen (HOFMANN). Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° löst sich Trioxymethylen zu Formaldehyd. Durch Silberoxyd wird es zu Ameisensäure oxydirt. Beim Leiten von trockenem Ammoniak über erwärmtes Trioxymethylen entsteht Hexamethylenamin, $(CH_2)_6N_4$, eine einsäurige, in Wasser leicht lösliche Base, die gegen 100° sublimirt. Leitet man Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung von Formaldehyd oder über erwärmtes Trioxymethylen, so wird Trimethylensulfid $(CH_2S)_3$ gebildet, welches auch durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Schwefelkohlenstoff oder Rhodankalium, ferner beim Erwärmen von Methylenjodid mit alkoh. Schwefelalkalien entsteht. Es ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, besitzt einen lauchartigen Geruch, schmilzt bei 218° und sublimirt leicht. Seine Dampfdichte entspricht der Molekularformel $(CH_2S)_3$, woraus auch für das feste Paramethaldehyd die verdreifachte Formel $(CH_2O)_3$ erschlossen wird. Mit Silbersulfat auf 170° erhitzt, geht das Trimethylensulfid in Trioxymethylen über. Bei der Behandlung mit Alkalien soll der Methylaldehyd in eine zuckerähnliche Substanz verwandelt werden.

Ester- und Aetherderivate des Methylenoxyds.

Als Haloidester des Methylenoxyds oder richtiger des hypothetischen Methylendihydroxyls (s. pag. 198), können die Disubstitutionsprodukte des Methans (wie CH_2Cl_2), aufgefasst werden, — ähnlich wie die Alkylhaloide (wie C_2H_5Cl) als Haloidester der Alkohole bezeichnet werden.

Methylenchlorid, CH_2Cl_2 (Dichlormethan), durch Chlorirung von Methan oder Methylchlorid CH_3Cl, ferner durch Reduction von Chloroform $CHCl_3$ mittelst Zink und alkoholischem Ammoniak entstehend, wird am besten durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Methylenjodid erhalten (30) und bildet eine bei 41,6° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·377 bei 0°. Methylenbromid, CH_2Br_2, entsteht durch Bromiren von Methylbromid CH_3Br und durch Einwirkung von Brom auf Methylenjodid, und bildet eine bei 80—82° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·084 bei 11°. Methylenjodid, CH_2J_2, entsteht durch Reduction

von Jodoform CHJ_3 mittelst Natriumaethylat oder leichter durch Erhitzen mit HJ-Säure (31). Es ist eine gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 3·342 bei 5°, welche gegen 180° unter theilweiser Zersetzung siedet; sie erstarrt bei 0° und schmilzt bei 4°.

Methylendiacetylester, $CH_2(O\cdot C_2H_3O)_2$. aus Methylenjodid mittelst Silberacetat entstehend, bildet eine bei 170° siedende Flüssigkeit und wird beim Erhitzen mit Wasser in Trimethylenoxyd und Essigsäure gespalten.

Zu den sogen. Acetalen (vergl. pag. 191) des Methylenoxydes, welche als Alkoholäther der Aldehyde aufzufassen sind, gehören das Methylal oder Formal, $CH_2(O\cdot CH_3)_2$, Methylenmethyläther, und der Methylendiäthyläther, $CH_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Ersterer wird durch Oxydation von Methylalkohol mittelst MnO_2 und Schwefelsäure gewonnen und bildet eine bei 42° siedende Flüssigkeit. Der Methylendiäthyläther, aus Methylenjodid und Natriumaethylat erhalten, siedet bei 89°. Die entsprechende Schwefelverbindung $CH_2(S\cdot C_2H_5)_2$, aus Methylenjodid und Natriummercaptid siedet bei 184°.

Schliesslich seien als Methanderivate noch die Oxymethylsulfosäure, $CH_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3H \end{matrix}$, und die Methylendisulfosäure, $CH_2(SO_3H)_2$ (Methionsäure), erwähnt.

2. Aethylaldehyd, $C_2H_4O = CH_3\cdot CHO$, Acetaldehyd oder Aethylidenoxyd, nach den erwähnten allgemeinen Bildungsweisen entstehend, wird am besten durch Oxydation von Aethylalkohol mittelst Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, nach dem Verfahren von STÄDELER (32), dargestellt. Der im Handel vorkommende uud namentlich zur Bereitung von Anilinfarben angewendete Aldehyd wird aus dem Vorlauf der Spiritusrectification gewonnen und entsteht durch Oxydation des Rohspiritus beim Filtriren desselben über Holzkohle. Um aus ihm reinen Aldehyd darzustellen, zerlegt man das durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Aldehydlösung abgeschiedene Aldehydammoniak durch Erwärmen mit Schwefelsäure, trocknet die Aldehyddämpfe über Calciumchlorid und condensirt sie in einer gekühlten Vorlage. Theoretisch bemerkenswerth ist die Bildung von Aldehyd aus Vinylschwefelsäure, $SO_2 \begin{matrix} \diagup O\cdot C_2H_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, beim Kochen mit Wasser, ferner aus Vinylbromid $CH_2{:}CHBr$ mittelst Quecksilberacetat und Wasser, da hierbei die Bildung von Vinylalkohol $CH_2{:}CH\cdot OH$ zu erwarten wäre. Eine solche Atomgruppirung scheint aber überhaupt nicht möglich sein, sondern beim Entstehen in die Gruppirung $CH_3\cdot CHO$ überzugehen, indem statt der zu erwartenden secundären ungesättigten Alkohole stets Aldehyde gebildet werden. Es erklärt sich hieraus die durch Wasser-entziehende Mittel bewirkte Bildung von Aethylaldehyd aus Glycol, von Acroleïn aus Glycerin etc. (33).

Der Aethylaldehyd bildet eine leicht bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·8009 bei 0°, welche bei 20·8° siedet. Er zeigt alle typischen Reactionen der Aldehyde, unter denen die Reducirbarkeit von ammoniakalischen Silberlösungen unter Spiegelbildung (pag. 190) hervorgehoben sei.

Polymere Aldehyde. Unter dem Einfluss geringer Mengen verschiedener Reagentien (wie Salzsäure, Zinkchlorid) polymerisirt sich Aethylaldehyd unter Contraction und Wärmeabgabe zu Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$, und Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ (vergl. pag. 191); ersterer entsteht namentlich bei gewöhnlicher Temperatur, letzterer aber in der Kälte unter 0° (34). Der Paraldehyd, besonders leicht durch Zusatz eines Tropfen conc. Schwefelsäure aus gew. Aldehyd zu erhalten, bildet eine bei 124° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9943 bei 0° (gegen Wasser von 4°), erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei +10°5. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_6H_{12}O_3$. Er löst sich in etwa 60 Th. Wasser und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme. Mit Schwefel-

säure destillirt geht er in gewöhnlichen Aldehyd über. Metaldehyd wird durch Einleiten von sehr wenig HCl oder SO_2 in stark gekühlten Aldehyd erhalten und scheidet sich als weisser krystallinischer, in Wasser unlöslicher Körper aus, der bei 112—115° ohne zu schmelzen sublimirt, unter theilweiser Umwandlung in gew. Aldehyd. Eine vollständige Umwandlung erfolgt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr und beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure. Sowohl Met- als Paraldehyd verhalten sich ihren meisten Reactionen nach wie gew. Aldehyd, bilden z. B. mit PCl_5 Aethylidenchlorid $CH_3 \cdot CHCl_2$.

Mit den primären Alkalisulfiten verbindet sich Aethylaldehyd direkt zu Salzen der Aethylidenoxysulfosäure, wie $CH_3 \cdot CH\!\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3K \end{smallmatrix}$ (s. pag. 190), welche beim Kochen mit Wasser oder Säuren wieder in ihre Componenten zerfallen. Das Baryumsalz $(CH_3 \cdot CH(OH) \cdot SO_3)_2Ba$ bildet in Wasser leicht lösliche Schuppen.

Cyanwasserstoffaldehyd $CH_3 \cdot CH\!\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown CN \end{smallmatrix}$, α-Milchsäurenitril, wird durch Digeriren von Aldehyd mit wasserfreier CNH-Säure erhalten und bildet eine bei 182—184° fast unzersetzt siedende Flüssigkeit (35). Durch Alkalien wird er in die Componenten gespalten; conc. Salzsäure bildet unter Abspaltung von Ammoniak α-Milchsäure.

Aldehyd-Ammoniak, $C_2H_4O \cdot NH_3 = CH_3 \cdot CH\!\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ (vergl. pag. 191), wird durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung von Aldehyd gewonnen. Es krystallisirt in grossen Rhomboëdern, die in Wasser leicht, in Alkohol aber wenig löslich sind; schmilzt bei 70—80° und destillirt gegen 100° unzersetzt über. An der Luft und im Sonnenlicht bräunt es sich allmählich und verharzt. Durch Kalilauge wird es in seine Componenten gespalten. Lässt man Aldehyd mit alkoh. Ammoniak längere Zeit stehen, so entsteht Hydracetamid, $C_6H_{12}N_2 = (CH_3 \cdot CH)_3N_2$, ein amorphes Pulver, das neutral reagirt, aber ähnlich den Nitrilen, sich mit 2 Aeq. Salzsäure verbindet. Beim Kochen mit Wasser oder Säuren zersetzt es sich in NH_3 und Oxytrialdin, $C_6H_{11}NO$, — ein amorphes braunes Pulver, das in Wasser leicht löslich ist und mit 1 Aeq. der Säuren Salze bildet. Fügt man zu der alkoh. Lösung von Aldehydammoniak Schwefel-Kohlenstoff, so scheidet sich Carbothialdin, $C_5H_{10}N_2S_2 = CS\!\begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown S \cdot N(CH \cdot CH_3)_2 \end{smallmatrix}$, aus, welches auch durch Einwirkung von dithiocarbaminsaurem Ammonium, $CS\!\begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown S \cdot NH_4 \end{smallmatrix}$, auf Aldehyd erhalten wird. Eine weisse Krystallmasse, die beim Kochen mit Salzsäure in Aldehyd, CS_2 und NH_3 zerfällt.

Leitet man in die wässerige Lösung von Aldehydammoniak längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich Thialdin, $C_6H_{13}NS_2$, aus, das aus Alkohol in grossen monoklinen Krystallen anschiesst, die bei 43° schmelzen. Es besitzt einen unangenehmen Geruch und reagirt neutral, bildet aber mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze.

Thioaldehyde. Leitet man in wässrige Aldehydlösung Schwefelwasserstoff, so scheidet sich ein widrig riechendes Oel aus, aus welchem zwei Trithioaldehyde, $(C_2H_4S)_3$, isolirt worden sind. Die α-Verbindung schmilzt bei 101°, die β-Verbindung bei 125°; beide destilliren gegen 245—248° (36).

Substituirte Aldehyde entstehen beim Chloriren und Bromiren von Aldehyd, wie auch von Alkohol, indem letzterer zugleich zu Aldehyd oxydirt wird. Man

gewinnt hierbei indessen fast nur die Endprodukte der Substitution: Chloral $CCl_3 \cdot CHO$ (s. dieses) und Bromal $CBr_3 \cdot CHO$ während die niederen Substitutionsprodukte nach anderen Verfahren dargestellt werden.

Monochloraldehyd, $CH_2Cl \cdot CHO$, entsteht aus Dichloräthyläther, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, und aus Monochloracetal, $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$, beim Erwärmen mit etwas verdünnter Schwefelsäure, und ist nur in wässriger Lösung bekannt (37). An der Luft und durch Silberoxyd wird er zu Chloressigsäure oxydirt. Mit conc. CNH-Säure verbindet er sich leicht zu dem Cyanide $CH_2Cl \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown CN}$, aus welchem durch conc. Salzsäure β-Chlormilchsäure entsteht.

Dichloraldehyd, $CHCl_2 \cdot CHO$, entsteht aus Dichloracetal, $CHCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$, beim Destilliren mit etwas verdünnter Schwefelsäure und bildet eine bei 88—90° siedende Flüssigkeit. An der Luft bleibt er unverändert, durch Salpetersäure wird er zu Dichloressigsäure oxydirt. Mit CNH-Säure verbindet er sich zu dem Cyanid, $CHCl_2 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown CN}$, aus welchem durch conc. Salzsäure β-Dichlormilchsäure gebildet wird (38).

Dibromaldehyd, $CHBr_2 \cdot CHO$, wird am besten durch Bromiren eines Gemenges von Paraldehyd mit Essigsäureester gewonnen (39) und bildet ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel, das bei 142° siedet und beim Stehen sich in ein festes Polymeres verwandelt. Mit Wasser verbindet es sich zu dem krystallinischen Hydrate $CHBr_2 \cdot CHO + H_2O$. Tribromaldehyd, $CBr_3 \cdot CHO$, Bromal, ist das volle Analogon des Chlorals (s. dieses) und wird durch Einleiten von Bromdampf in absoluten Alkohol gewonnen (39) als eine bei 172—173° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 3·34. Mit Wasser verbindet es sich zu Bromalhydrat, $CBr_3 \cdot COH + H_2O = CBr_3 \cdot CH(OH)_2$, (vergl. Chloralhydrat), das in rhombischen Blättern krystallisirt und bei 53° schmilzt. Durch Alkalien wird das Bromal leicht in Bromoform $CHBr_3$ und Ameisensäure zerlegt. Mit CNH-Säure bildet es ein krystallinisches Cyanid, welches Tribrommilchsäure giebt.

Aether- und Esterderivate des Aethylaldehyds (vergl. pag. 191 und 194).

Aethylidenchlorid, $CH_3 \cdot CHCl_2$, entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aldehyd, und (neben wenig Aethylenchlorid) beim Chloriren von Aethylchlorid. Fabrikmässig wird es als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen. Eine bei 57° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1·1743 bei 20°. Aethylidenbromid, $CH_3 \cdot CHBr_2$, entsteht neben Aethylenbromid beim Bromiren von Aethylbromid und siedet bei 110°, (spec. Gew. 2·129 bei 10°); von dem isomeren Aethylenbromid kann es mittelst alkoh. Kaliumsulfhydrat, durch welches nur letzteres angegriffen wird, getrennt werden. Aethylidenjodid, $CH_3 \cdot CHJ_2$, entsteht durch Vereinigung von Acetylen C_2H_2 mit 2 Mol. HJ-Säure und durch Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Aluminiumjodid (40). Eine bei 177—179° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·84 bei 0°.

Die *Säureester* des Aethylidens entstehen aus den Haloidverbindungen $C_2H_4X_2$ durch doppelte Umsetzung beim Erhitzen mit Salzen der Fettsäuren; ferner aus Aldehyd durch direkte Vereinigung mit den Chloranhydriden und Anhydriden der Fettsäuren (vergl. pag. 191). Aethylidendiacetat, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)_2$, essigsaurer Aldehyd, bildet eine bei 169° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1·061 bei 12°, und wird durch Alkalien in Aldehyd und Essigsäure gespalten. Aethylidenchloracetat, $CH_3 \cdot CHCl(O \cdot C_2H_3O)$, aus Aldehyd und Acetylchlorid, siedet gegen 122°.

Von den Alkoholäthern oder Acetalen (vergl. pag. 191) seien erwähnt:

Aethylidendimethyläther, $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$, findet sich im rohen Holzgeist und entsteht bei der Oxydation eines Gemenges von Aethyl- und Methylalkohol mittelst Braunstein

und verdünnter Schwefelsäure; ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Methylalkohol bei Gegenwart von Eisessig. Eine bei 64° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·867 bei 1°. Der Methyläthyläther, $CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup O\cdot CH_3\\ \diagdown O\cdot C_2H_5\end{matrix}$, durch Oxydation eines Gemenges von Methyl- und Aethylalkohol entstehend, siedet bei 85°. Der Diäthyläther, $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$, Acetal genannt, findet sich neben Aldehyd im Vorlauf der Spiritusrectification, und entsteht durch Oxydation des Alkohols beim Filtriren desselben über Holzkohle; er entsteht ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Alkohol (bei Gegenwart von Eisessig) auf 100° und durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethylidenchlorid und auf Monochloräther, $CH_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. Eine alkoholisch riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·831 bei 20°, die bei 104° siedet. Durch Einwirkung von Chlor entstehen die Substitutionsprodukte: Mono-, Di- und Trichloracetal, $CCl_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$, welche durch Schwefelsäure in Alkohol und die substituirten Aldehyde (s. oben) gespalten werden.

3. Propylaldehyd, $C_3H_6O = C_2H_5\cdot CHO$, Propionaldehyd, durch Oxydation von normalem Propylalkohol und durch Destillation von propionsaurem und ameisensaurem Calcium entstehend, ist dem Aethylaldehyd sehr ähnlich und bildet eine stark riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·8066 bei 20°, die bei 49° siedet. Löst sich in 5 Vol. Wasser von 20°. Durch Oxydation entsteht aus ihm Propionsäure.

Mit PCl_5 entsteht Propylidenchlorid, $C_2H_5\cdot CHCl_2$, eine bei 85—87° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·143 bei 10°. Propylidenbromid, $C_2H_5\cdot CHBr_2$, entsteht neben Propylenbromid, $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, durch Addition von HBr zu α-Brompropylen $CH_3\cdot CH{:}CHBr$ und siedet bei 130°.

4. Butylaldehyde, $C_4H_8O = C_3H_7\cdot CHO$, Butyraldehyde.

1. Normalbutylaldehyd, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$, aus normalem Butylalkohol und aus Buttersäure, siedet gegen 75°; spec. Gew. 0·8170 bei 20°. Löst sich in 27 Th. Wasser und oxydirt sich leicht an der Luft zu Buttersäure. β-Chlorbutylaldehyd, $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CHO$, entsteht aus Crotonaldehyd, $CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CHO$, durch Sättigen mit HCl-Gas und bildet bei 96° schmelzende Nadeln. Durch conc. Salpetersäure wird er zu β-Chlorbuttersäure oxydirt. Trichlorbutylaldehyd, $C_3H_4Cl_3\cdot CHO$, Butylchloral, früher für Crotonchloral, $C_3H_2Cl_3\cdot CHO$, gehalten, entsteht beim Chloriren von Aldehyd und Paraldehyd, wobei wahrscheinlich zunächst Chlorcrotonaldehyd (pag. 200) gebidet wird, welches weiter 2 Atome Chlor addirt (42). Es ist dem gew. Chloral sehr ähnlich und bildet eine ölige Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1·3956 bei 20°, die bei 163—165° siedet. Mit Wasser bildet es das Hydrat $C_3H_4Cl_3\cdot CH(OH)_2$, das in Blättchen krystallisirt und bei 78° schmilzt. Durch Alkalien wird Butylchloral in Chlorkalium, Ameisensäure und Dichlorpropylen, $C_3H_4Cl_2$, zerlegt. Mit Salpetersäure oxydirt bildet es Trichlorbuttersäure. Mit alkoh. Cyankalien entsteht β-Chlorcrotonsäureester.

2. Isobutylaldehyd, $(CH_3)_2CH\cdot CHO$, aus Isobutylalkohol und aus isobuttersaurem Calcium, ist eine stechend riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·7938 bei 20°, die bei 61° siedet. Löst sich in 9 Vol. Wasser von 20°. Mit alkoh. Ammoniak erhitzt bildet er eine dem Coniin, $C_8H_{17}N$, ähnliche, Paraconiin genannte Base (41). Durch wenig conc. Schwefelsäure polymerisirt er sich zu Paraisobutylaldehyd, $(C_4H_8O)_3$, der in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 60° schmilzt und bei 194° siedet.

5. Amylaldehyde, $C_5H_{10}O = C_4H_9\cdot CHO$, Valeraldehyde. Von den 4 möglichen Isomeren sind zwei näher bekannt.

Normalamylaldehyd, $CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CHO$, aus normaler Valeriansäure,

siedet bei 102°. Isoamylaldehyd, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHO$, aus Isoamylalkohol und aus Isovaleriansäure, ist eine erstickend und obstartig riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·821 bei 0°, die bei 92° siedet und sich leicht polymerisirt. Mit Kalk auf 100° erhitzt bildet er Isoamylalkohol und Isovaleriansäure. Mit conc. wässrigem Ammoniak vereinigt er sich zu dem Aldehydammoniak, $C_5H_{10}O\cdot NH_3 + 7H_2O$, einer weissen Krystallmasse, die bei 56—58° schmilzt. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° entstehen, neben anderen Produkten, durch Condensation mehrerer Aldehydmoleküle (vergl. pag. 192) die Basen: Valeridin, $C_{10}H_{19}N$, und Valeritrin, $C_{15}H_{27}N$; letztere bildet eine gegen 250° siedende Flüssigkeit.

6. Hexylaldehyde, $C_6H_{12}O = C_5H_{11}\cdot CHO$. Normalcapronaldehyd, $CH_3(CH_2)_4\cdot CHO$, aus Capronsäure, bildet eine bei 128° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·8498 bei 0°, und oxydirt sich leicht an der Luft zu Capronsäure.

7. Heptylaldehyde, $C_7H_{14}O$. Der normale Oenanthaldehyd, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CHO$, wird durch Destillation von Ricinusöl, am besten im luftverdünnten Raum, gewonnen (43). Eine durchdringend riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·8495, die bei 155° siedet. Oxydirt sich leicht an der Luft zu Oenanthylsäure. Durch festes Aetzkali oder Kaliumcarbonat wird er leicht polymerisirt.

Die höheren Aldehyde sind durch Destillation der Calciumsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Calciumformat im luftverdünnten Raum dargestellt worden (44). Bei gewöhnlichem Luftdrucke werden sie beim Destilliren zersetzt.

Laurinaldehyd, $C_{12}H_{24}O$, aus Laurinsäure, krystallisirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei 44,5° und siedet unter 100 Millim. Druck bei 185°. Myristinaldehyd, $C_{14}H_{28}O$, aus Myristinsäure, schmilzt bei 52,5° und siedet bei 215° (100 Millim. Druck). Palmitinaldehyd, $C_{16}H_{32}O$, aus Palmitinsäure, schmilzt bei 58,5° und siedet bei 240° (100 Millim. Druck). Stearinaldehyd, $C_{18}H_{36}O$, aus Stearinsäure, krystallisirt aus Aether in bläulich schimmernden Blättern, schmilzt bei 63,5° und siedet bei 260° (100 Millim. Druck).

2. Ungesättigte Aldehyde der Allylreihe, $C_nH_{2n-2}O$.

Dieselben stehen in derselben Beziehung zu den Alkoholen der Allylreihe $C_nH_{2n}O$, wie die eben betrachteten Grenzaldehyde zu den Grenzalkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Als ungesättigte Verbindungen vermögen die in ihnen mit der Aldehydgruppe CHO verbundnen ungesättigten Radicale noch direct zwei Affinitäten zu binden.

Das niedrigste Glied dieser Reihe ist der

1. Allylaldehyd, $C_3H_4O = CH_2{:}CH\cdot CHO$, gewöhnlich Acrylaldehyd oder Acroleïn genannt. Er entsteht durch Oxydation von Allylalkohol $C_2H_3\cdot CH_2\cdot OH$ und durch Destillation von Glycerin mit Wasser-entziehenden Substanzen, $(C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O)$. In gleicher Weise entsteht er aus den Fetten, welche Esterderivate des Glycerins darstellen; der Geruch von angebranntem Fett rührt von Acroleïn her. Zur Darstellung destillirt man Glycerin mit 2 Th. primären Kaliumsulfat (45). Das Acroleïn bildet eine farblose bewegliche bei 52° siedende Flüssigkeit, die überaus scharf riecht und die Augen zu Thränen reizt. Es löst sich in 2—3 Th. Wasser, verwandelt sich aber leicht in ein unlösliches Harz, Disacryl genannt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Natriumsulfiten vermag es sich nicht

zu vereinigen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird es zu Allylalkohol reducirt. Mit Brom (und mit Chlor) verbindet es sich zu β-Dibrompropylaldehyd, $CH_2Br \cdot CHBrCHO$ (Acroleïnbromid), welches mit Salpetersäure oxydirt αβ-Dibrompropionsäure bildet. Mit HCl vereinigt es sich zu β-Chlorpropylaldehyd, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHO$, (Chlorwasserstoff-Acroleïn), — einem krystallinischen Körper, der bei 35° schmilzt. Erhitzt man denselben mit Kalihydrat, so destillirt sogen. Metacroleïn über, dessen Dampfdichte im Vacuum der Formel $(C_3H_4O)_3$, entspricht. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 45—46° und wird gegen 160° disociirt.

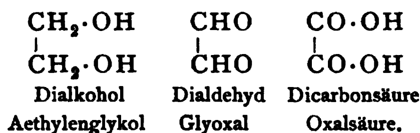
Lässt man Acroleïn mit Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung zusammenwirken, so entsteht das sog. Acroleïnammoniak, $C_6H_9NO + \frac{1}{2}H_2O$, $(2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O)$; eine amorphe bräunliche Masse, die mit Säuren amorphe Salze giebt. Beim Destilliren bildet es unter Abspaltung von Wasser Picolin, C_6H_7N, (Methylpyridin $C_5H_4N \cdot CH_3$) (46).

2. Crotonaldehyd, $C_4H_6O = CH_3.CH:CH \cdot CHO$, entsteht durch Condensation von Aethylaldehyd (s. pag. 192) beim Erhitzen desselben mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid oder mit Natriumacetatlösung auf 100° (48); ferner aus Bromaethylen, $C_2H_4Br_2$, beim Kochen der Lösung in Schwefelsäure mit Wasser. Das Crotonal bildet eine sehr stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·033 bei 0°, die bei 104—105° siedet. Es reducirt Silberoxyd und oxydirt sich an der Luft zu Crotonsäure. Mit Brom verbindet es sich zu dem Dibrombutylaldehyd, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$, mit HCl, zu Chlorbutylaldehyd. Nascirender Wasserstoff (Eisen- und Essigsäure) bildet Crotonalkohol, Butylaldehyd und Butylalkohol. Chlorcrotonaldehyd, $C_3H_4Cl \cdot CHO$, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Butylchloral (pag. 198) und bildet ein stechend riechendes Oel, das bei 147—148° siedet.

Erhitzt man die alkohol. Lösung von Aethylaldehydammoniak, $C_2H_4O \cdot NH_3$, so entsteht das sogen. Oxytetraldin, $C_8H_{13}NO$ (Crotonalammoniak), welches zum Crotonaldehyd in derselben Beziehung steht, wie Acroleïnammoniak zum Acroleïn. Es bildet ein amorphes bräunliches Pulver und giebt mit 1 Aeq. der Säuren amorphe Salze. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Collidin, $C_8H_{11}N$ [Trimethylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_3$] (49).

3. Zweiwerthige Aldehyde oder Dialdehyde.

Als Dialdehyde kann man die Körper bezeichnen, welche zwei Aldehydgruppen CHO enthalten, und daher die typischen Eigenschaften der Aldehyde zweimal aufweisen. Sie stellen die Zwischenglieder dar zwischen den primären Dialkoholen oder Glycolen (mit zwei primären Alkoholgruppen, $CH_2 \cdot OH$) und den zweibasischen Säuren:



$CH_2 \cdot OH$ | $CH_2 \cdot OH$	CHO | CHO	$CO \cdot OH$ | $CO \cdot OH$
Dialkohol	Dialdehyd	Dicarbonsäure
Aethylenglykol	Glyoxal	Oxalsäure.

1. Glyoxal, $C_2H_2O_2 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix}$, der Dialdehyd des Aethylenglycols oder der Oxalsäure, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol, Aldehyd oder leichter auf Paraldehyd (50) und bildet eine zerfliessliche, in Wasser,

Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Masse. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung und verbindet sich als Dialdehyd mit 2 Mol. der primären Alkalisulfite zu krystallinischen Körpern, wie $C_2H_2O_2$, $2SO_3NaH + H_2O$. Durch Alkalien wird es schon bei gew. Temperatur unter Aufnahme von H_2O in Glycolsäure, $\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix}$, verwandelt, indem die eine Aldehydgruppe in die primäre Alkoholgruppe, die andere in die Carboxylgruppe übergeführt wird (vergl. pag. 190). Durch Salpetersäure wird es zu Glyoxylsäure, $\begin{matrix} CHO \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix}$, (einer Aldehydsäure) und zu Oxalsäure, $\begin{matrix} CO\cdot OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix}$, oxydirt. Aehnlich anderen Aldehyden erleidet es leicht Polymerisation. Mit Ammoniak reagirt es sehr leicht und bildet die Basen Glycosin, $C_6H_6N_4$, und Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. Letzteres, in grösserer Menge entstehend (51), reagirt stark alkalisch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 88—89° und siedet gegen 255°. Seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_3H_4N_2$.

2. Der Methylen-Dialdehyd, $CH_2{<}^{CHO}_{CHO}$, Malonsäurealdehyd, ist noch nicht erhalten worden. Der als Bernsteinsäurealdehyd beschriebene Körper $C_4H_6O_2$, welcher durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Succinylchlorid, $C_2H_4{<}^{COCl}_{COCl}$, entsteht, ist nicht der entsprechende Aethylendialdehyd, $C_2H_4{<}^{CHO}_{CHO}$, sondern besizt die Constitution, $C_2H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$, und stellt das Lacton der γ-Oxybuttersäure dar (52). Dagegen existirt der von dem ungesättigten Acetylendialdehyd, $C_2H_2{<}^{CHO}_{CHO}$, sich ableitende Dibrommaleïnsäure-Aldehyd, $C_2Br_2{<}^{CHO}_{CHO}$, auch Mucobromsäure-Aldehyd genannt. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Dibrombrenzschleimsäure, $C_5H_2Br_2O_3$ (53), und krystallisirt aus Aether in bei 88° schmelzenden Nadeln. Durch Oxydation mit Bromwasser entstehen aus ihm Mucobromsäure, $C_2Br_2{<}^{CHO}_{CO\cdot OH}$, (s. pag. 203) und Dibrommaleïnsäure, $C_2Br_2{<}^{CO\cdot OH}_{CO\cdot OH}$ (54).

4. Aldehyd-Alkohole.

Als Aldehydalkohole oder Oxyaldehyde kann man die Körper bezeichnen, welche neben der Aldehydgruppe CHO auch eine Alkohol-Hydroxylgruppe (primäre, secundäre oder tertiäre) enthalten, und daher die Eigenschaften und Reactionen sowohl eines Aldehyds, als auch eines Alkohols aufweisen.

1. Glycolylaldehyd, $CH_2(OH)\cdot CHO$ (55), das Zwischenglied zwischen dem Aethylenglycol, $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, und dem Glyoxal (s. pag. 200) und daher auch als Halbaldehyd des Aethylenglycols zu bezeichnen, entsteht aus dem Dichloräther, $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$, beim Erhitzen mit Wasser, ferner aus β-Oxychloräthyläther, $CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$, durch Einwirkung von Schwefelsäure. Ein in Aether löslicher Syrup, der an der Luft und durch Siberoxyd zu Glycolsäure oxydirt wird.

2. Aldol, $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$, β-Oxybutylaldehyd, entsteht

durch Condensation von 2 Mol. Aethylaldehyd (vergl. pag. 192), wenn Aldehyd und verdünnte Salzsäure in der Kälte gemengt werden und mehrere Tage zusammenwirken (56). Ein dicker in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Syrup vom spec. Cew. 1·1208 bei 0°, der im Vacuum gegen 100° unzersetzt siedet; beim Destilliren unter gew. Druck zerfällt es in Crotonaldehyd $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHO$ und Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung und bildet mit Silberoxyd und Wasser erwärmt β-Oxybuttersäure $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in β-Butylenglycol, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, verwandelt. Bei längerem Stehen polymerisirt es sich und scheidet Krystalle von Paraldol, $(C_4H_8O_2)_2$, aus, welche gegen 80—90° schmelzen. Bleibt bei der Aldolbereitung das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure längere Zeit stehen, so condensirt sich das Aldol unter Wasseraustritt zu sogen. Dialdin, $C_8H_{14}O_3$, welches sich in Krystallen abscheidet, bei 139° schmilzt und ammoniak. Silberlösung reducirt.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol zu Aldolammoniak, $C_4H_8O_2\cdot NH_3$, einen dicken in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen die Basen $C_8H_{15}NO_2$, $C_8H_{13}NO$, und zuletzt $C_8H_{11}N$-Collidin, welches auch aus Crotonaldehyd (pag. 200.) erhalten wird.

5. Aldehyd-Säuren.

Die Aldehyd-säuren oder Säuren-aldehyde sind Körper, welche zugleich die Aldehydgruppe und die säurebildende Carboxylgruppe enthalten und daher alle typischen Functionen von Aldehyden und Säuren zugleich aufweisen.

1. Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3 = \begin{array}{l}CHO\\|\\CO\cdot OH\end{array}$, oder $C_2H_4O_4 = \begin{array}{l}CH(OH)_2\\|\\CO\cdot OH\end{array}$, Glyoxalsäure (57). ist das Zwischenglied zwischen dem Glyoxal und der Oxalsäure (s. pag. 200) und kann als der Halbaldehyd der Oxalsäure bezeichnet werden. Wie erwähnt (pag. 189), vereinigen sich die Aldehyde häufig mit 1 Mol. Wasser zu krystallinischen Hydraten, welche als Dihydroxylverbindungen aufzufassen sind; so stellt das sogen. Chloralhydrat die Dihydroxylverbindnng des Trichloräthylidens dar: $CCl_3\cdot CHO + H_2O = CCl_3\cdot CH(OH)_2$. Ein gleiches Verhalten zeigt die Glyoxylsäure. Die freie krystallinische Säure besitzt die Formel $C_2H_4O_4 = C_2H_2O_3\cdot H_2O$, von welcher sich auch fast alle ihre Salze $C_2H_3M\acute{e}O_4$ ableiten; sie ist als Dihydroxylverbindung $CH(OH)_2\cdot CO_2H$ aufzufassen und kann als Dioxyessigsäure bezeichnet werden. Andererseits zeigt die Glyoxylsäure (indem das sogen. Krystallwasser abgespalten wird) alle Reactionen, die der Aldehydgruppe zukommen, und ist daher eine wahre Aldehydsäure.

Die Glyoxylsäure entsteht durch Oxydation von Alkohol, Aldehyd, Aethylenglycol und Glyoxal mittelst Salpetersäure (58); ferner aus Dichlor- und Dibromessigsäure beim Erhitzen mit Wasser: $CHCl_2\cdot CO_2H + 2H_2O = CH(OH)_2\cdot CO_2H + 2HCl$. Sie bildet einen in Wasser leicht löslichen Syrup, der bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen von der Formel $C_2H_4O_4$, krystallisirt. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt destillirbar. Als einbasische Säure bildet sie mit 1 Aeq. der Basen Salze, welche bei 100° getrocknet die Formel $C_2H_3M\acute{e}O_4 = CH(OH)_2\cdot CO_2M\acute{e}$, besitzen. Nur das Ammoniumsalz zeigt die Formel $C_2H(NH_4)O_3$, und ist vielleicht als Amid (oder als ein Glycocoll) aufzufassen. Das Calciumsalz,

$(C_2H_3O_4)_2Ca + H_2O$ (59), bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen (1 Th. in 140 Th. Wasser bei 18°). Fügt man zu der wässrigen Lösung dieses Calciumsalzes Kalkwasser so wird ein basisches Salz gefällt. Das Silbersalz, $C_2H_3AgO_4$, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus.

Andererseits zeigt die Glyoxylsäure alle Eigenschaften eines Aldehyds. Sie reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung und wird durch Silberoxyd zu Oxalsäure oxydirt. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Wasser) wird sie zu Glycolsäure, $CH_2(OH)\cdot CO_2H$, reducirt. Beim Kochen der Säure oder ihrer Salze mit Kalkwasser oder Kalilauge entstehen (analog der Umwandlung der Aldehyde in Alkohol und Säure, — vergl. Glyoxal, pag. 201) Glycolsäure und Oxalsäure. Die gleiche Umwandlung erleidet die Glyoxylsäure beim Stehen mit Blausäure und Salzsäure (60). Ferner zeigt sich ihre Aldehydnatur in der Fähigkeit ihrer Salze mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen zu geben.

2. Von höheren Aldehydsäuren der Grenzreihe sind noch erhalten worden Korksäurealdehyd, $C_6H_{12}\begin{smallmatrix}\diagup CHO\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$, Azelsäurealdehyd, $C_9H_{18}(CHO)\cdot CO_2H$, und Brassylsäurealdehyd, $C_9H_{18}(CHO)\cdot CO_2H$ (61). Der Korksäurealdehyd entsteht (neben Palmitoxylsäure, $C_{16}H_{28}O_4$, und Korksäure, $C_8H_{14}O_4$), durch Oxydation von Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ mit rauchender Salpetersäure und bildet ein in Wasser unlösliches Oel, das gegen 202° unter theilweiser Zersetzung siedet. Durch Salpetersäure wird er nicht weiter verwandelt, durch Bromwasser aber zu Korksäure oxydirt.

4. Ungesättigte Aldehydsäuren der Fettreihe sind: die sogen. Mucochlorsäure und die Mucobromsäure, — die Halbaldehyde der Dichlor- und Dibrommaleïnsäure, $C_2Br_2\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$.

Mucochlorsäure, $C_4H_2Cl_2O_3 = C_2Cl_2\begin{smallmatrix}\diagup CHO\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf die wässrige Lösung von Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$, und krystallisirt in rhombischen Blättchen, die bei 125° schmelzen und sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Durch wässrige Alkalien wird sie in Ameisensäure und α-Dichloracrylsäure, $C_2Cl_2H\cdot CO_2H$, zerlegt.

Mucobromsäure, $C_4H_2Br_2O_3 = C_2Br_2\begin{smallmatrix}\diagup CHO\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Brenzschleimsäure (62), ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 120° schmelzen. Durch Bromwasser, Salpetersäure oder Silberoxyd wird sie zu Dibrommaleïnsäure, $C_2Br_2(CO_2H)_2$, oxydirt; durch Barythydrat entstehen Dibromacrylsäure, $C_2Br_2H\cdot CO_2H$, und Brompropiolsäure, $CBr \vdots C\cdot CO_2H$.

II. Aldehyde der Benzolklasse. (Aromatische Aldehyde.)

Die vom Benzol derivirenden Aldehyde zeigen, mit nur geringen Modificationen, alle typischen Eigenschaften der Fettaldehyde, und sind ausserdem noch zu allen Umwandlungen befähigt, welche die Benzolkörper charakterisiren. Eine synthetische Bildungsweise der Oxyaldehyde durch direkte Einführung der Aldehydgruppe CHO siehe pag. 207.

1. Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$, wurde zuerst

1832 von LIEBIG und WÖHLER (63) in einer epochemachenden Untersuchung nach seiner Zusammensetzung und seinen Beziehungen zu anderen Benzoylverbindungen erforscht. Künstlich entsteht er nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Aldehyde (v. pag. 189): durch Oxydation von Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$; durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Calcium; durch Erhitzen von Benzylenchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, (aus Toluol), mit Wasser auf 200° (leichter bei Gegenwart von Bleioxyd), oder durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser (64). Auch aus Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, kann er durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit wässriger Lösung von Bleinitrat erhalten werden (65) und wird gegenwärtig nach diesem Verfahren fabrikmässig dargestellt. Direkt aus Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, entsteht er in geringer Menge bei der Einwirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 und Wasser (66). Früher gewann man das Bittermandelöl ausschliesslich aus dem Amygdalin, — einem Glycoside, welches in den bitteren Mandeln, den Kirschlorbeerblättern (von *Prunus laurocerasus*) und in verschiedenen Theilen vieler, zu den Familien der Pomaceen und Amygdaleen gehörenden Pflanzen enthalten ist. Lässt man solche Pflanzentheile, zerkleinert und mit Wasser übergossen, einige Zeit stehen, so wird das Amygdalin durch die Einwirkung eines zugleich mit ihm vorkommenden Fermentes — des Emulsins — in Benzaldehyd (Bittermandelöl), Traubenzucker und Cyanwasserstoff gespalten:



$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{2C_6H_{12}O_6} + CNH$$

Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man das rohe Bittermandelöl, welches Blausäure enthält, von der es durch Schütteln mit Kalkmilch und Eisensulfatlösung gereinigt wird. Der aus Benzylchlorid dargestellte technische Benzaldehyd ist fast stets chlorhaltig.

Der Benzaldehyd bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, vom spec. Gew. 1·050 bei 15°, das bei 179° siedet. Er löst sich in 300 Th. Wasser und mischt sich mit absol. Alkohol und Aether. An der Luft oxydirt er leicht zu Benzoësäure und zeigt auch sonst alle Eigenschaften der Aldehyde. Er verbindet sich mit den sauren Alkalisulfiten zu krystallinischen Verbindungen, wie $C_6H_5 \cdot CH\langle^{OH}_{SO_3K}$, und wird durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in Benzylalkohol übergeführt. Beim Schmelzen mit Aetzalkalien bildet er unter Wasserstoffentwicklung benzoësaure Salze; beim Kochen mit alkoh. Kalilösung entsteht zugleich Benzylalkohol (vergl. pag. 190). Durch Phosphorchlorid wird Benzylenchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, gebildet. Leitet man Chlorgas in siedenden Benzaldehyd, so entsteht Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$, während in der Kälte bei Gegenwart von Jod, ähnlich wie beim Toluol, der Benzolrest substituirt wird. Mit CNH-Säure verbindet sich Benzaldehyd zu dem flüssigen Oxycyanide, $C_6H_5 \cdot CH\langle^{OH}_{CN}$, aus welchem durch conc. Salzsäure Mandelsäure gebildet wird.

Mit Ammoniak reagirt Benzaldehyd, und wie es scheint auch alle anderen aromatischen Aldehyde, in etwas anderer Weise als die Aldehyde der Fettreihe. Während letztere sich meist zunächst mit 1 Mol. NH_3 verbinden und erst beim Erhitzen Wasser abspalten, wird bei dem ersteren sogleich aller Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser eliminirt. Aehnlich wie Ammoniak reagiren auch die primären und secundären Amine. So entsteht durch Zusammenwirkung von Benzaldehyd mit wässrigem Ammoniak das sogen. Hydrobenzamid, $C_{21}H_{18}N_2$,

welches als Tribenzylendiamin, $(C_6H_5 \cdot CH)_3N_2$, aufzufassen ist. Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Benzaldehyd (67), und bildet einen festen, in Alkohol und Aether löslichen Körper, der in rhombischen Prismen krystallisirt und bei 110° schmilzt. Es reagirt neutral und verbindet sich nicht mit Säuren, bildet aber als tertiäres Diamin mit Aethyljodid ein Ammoniumjodid, $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5J)_2$, aus welchem mittelst Silberoxyd das Ammoniumoxyd, $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2O$, eine zweisäurige Base, erhalten wird. Beim Kochen mit Wasser oder Säuren wird das Hydrobenzamid wieder in Benzaldehyd und Ammoniak gespalten. Beim Erhitzen auf 120° wird es in die isomere Base Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$, verwandelt, welche bei 100° schmilzt und mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Beim Destilliren von Amarin oder Hydrobenzamid entsteht die Basis Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$, welche leichter durch Oxydation von Amarin mittelst Chromsäure erhalten werden kann (68). Das Lophin, ein bei 270° schmelzender Körper, besitzt in hohem Grade die Eigenschaft in alkoholisch-alkalischer Lösung bei Berührung mit Luft zu leuchten (10), indem es zu Benzoësäure oxydirt wird.

Mit Anilin vereinigt sich Benzaldehyd zu Benzylenphenylamin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, während bei Gegenwart von Zinkchlorid Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \cdot NH_2}{\diagdown C_6H_4 \cdot NH_2}$, gebildet wird. Sehr interessant ist das Verhalten von Benzaldehyd gegen aromatische Diamine, indem nur mit den Diaminen der Orthoreihe beständige basische Verbindungen entstehen, welche als Aldehydine (s. diese) bezeichnet werden.

Substituirte Benzaldehyde können durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Jod erhalten werden (s. pag. 204), wobei das erste Halogenatom die Parastellung einnimmt; ferner werden sie auch aus Benzylenchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, und Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, durch Substitution und nachherige Umwandlung der Gruppen — $CHCl_2$ oder — CH_2Cl, in die Aldehydgruppe gewonnen, und ist so eine Reihe von substituirten Benzaldehyden dargestellt worden. Wichtiger sind die Nitroderivate. Lässt man ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzaldehyd einwirken, so entsteht hauptsächlich Metanitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$, neben geringen Mengen des Orthoderivates. Ersterer krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 49° schmelzen und giebt durch Oxydation Metanitrobenzoësäure. Der Orthonitrobenzaldehyd, welcher zum Unterschiede vom Metakörper sich nicht mit primärem Natriumsulfit vereinigt, ist in reinem Zustande aus Dinitrophenylessigsäure erhalten worden (69), und schmilzt bei 44°. Paranitrobenzaldehyd ist aus Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, durch Nitriren und Kochen mit Bleinitratlösung und durch Oxydation der Paranitrozimmtsäure erhalten worden.

Ester- und Aetherderivate des Benzaldehyds: Benzylenverbindungen.

Benzylenchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, auch Chlorobenzol oder Benzalchlorid genannt, entsteht aus Benzaldehyd bei Einwirkung von PCl_5, $COCl_2$ oder Succinylchlorid, und wird durch Chloriren von Toluol in der Siedhitze gwonnen. Eine stechend riechende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1,295 bei 16°, welche bei 206° siedet. Mit Wasser auf 120° erhitzt bildet es Benzaldehyd. Benzylenbromid, $C_6H_5 \cdot CHBr_2$, Bromobenzol, aus Benzaldehyd mittelst Phosphorbromid entstehend, zersetzt sich beim Destilliren unter gew. Druck.

Benzylendiacetat, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)_2$, aus Benzylenchlorid mittelst Silberacetat, und aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid entstehend, ist krystallinisch, schmilzt bei 43—44° und siedet bei 220°.

Alkoholaether des Benzylens, welche man auch als Benzacetale bezeichnet (vergl. pag. 197),

entstehen aus Benzylenchlorid bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten. Der Dimethäyläther, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$, siedet bei 205°, der Diaethylaether, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ bei 217°.

2. Tolylaldehyde C_8H_8O.

Es sind deren 4 Isomere möglich: das Monoderivat des Benzols, $C_6H_5 \cdot CH_2CHO$, gew. α-Tolylaldehyd oder besser Phenylacetaldehyd genannt, und die drei Benzolbiderivate, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CHO \end{smallmatrix}$, Ortho-, Meta- und Paratolylaldehyd.

α-Tolylaldehyd oder Phenylacetaldehyd, vergl. Artikel Aethylbenzol.

Orthotolylaldehyd, $C_6H_4(CH_3) \cdot CHO$(1, 2), entsteht aus Orthotolylchlorid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2Cl \end{smallmatrix}$ (aus Orthoxylol), beim Kochen mit Bleinitratlösung. Eine bei 200° siedende gelbliche Flüssigkeit, die nach Bittermandelöl riecht und durch Oxydation Orthotoluylsäure bildet. Metatolylaldehyd (1, 3) aus Metatolylchlorid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2Cl \end{smallmatrix}$ (aus Metaxylol), ist eine stark nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1·037 bei 0° die bei 199° siedet und sich schon an der Luft zu Metatoluylsäure oxydirt. Paratolylaldehyd, aus Paratoluylsäure, bildet eine pfefferartig riechende Flüssigkeit, die bei 204° siedet, und wird durch alkoh. Kalilösung in Paratoluylsäure und Paratolylalkohol verwandelt. Alle drei Isomeren verbinden sich mit primärem Natriumsulfit.

Von den Aldehyden der höhern Benzolkohlenwasserstoffe ist bis jetzt nur der Cuminaldehyd, $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CHO$, erhalten worden, welcher bei den Cuminverbindungen beschrieben wird.

Ein ungesättigter, dem Allylaldehyd entsprechender Körper ist der

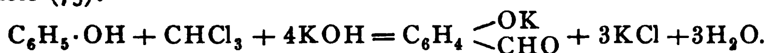
Zimmtaldehyd, $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$, oder das Phenylacroleïn. Derselbe bildet den Hauptbestandtheil des Zimmt- und Cassiaöls (von *Persea cynnamomum* und *Persea Cassia*), aus welchen er mittelst primärem Natriumsulfit abgeschieden wird. Künstlich wird er aus Zimmtalkohol und aus Zimmtsäure nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Aldehyde erhalten. Synthetisch entsteht er, analog dem Crotonaldehyd (s. pag. 192) durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure (74): $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO + H_2O$. Der Zimmtaldehyd bildet ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, das in Wasser untersinkt und bei 247—248° siedet. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$; durch energische Oxydation entsteht Benzoësäure. Er zeigt alle Eigenschaften der Aldehyde und bildet mit Ammoniak die dem Hydrobenzamid (pag. 204) entsprechende Base Hydrocynnamid $(C_9H_8)_3N_2$.

Von Dialdehyden der Benzolreihe ist nur der Paraphtalylaldehyd, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CHO \\ \diagdown CHO \end{smallmatrix}$ (1, 4), bekannt, welcher dem Paratolylenalkohol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot OH \\ \diagdown CH_2 \cdot OH \end{smallmatrix}$, entspricht. Derselbe entsteht aus Tolylenchlorid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2Cl \\ \diagdown CH_2Cl \end{smallmatrix}$ (aus Paraxylol), beim Erhitzen mit Bleinitratlösung, bildet im Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 115° schmelzen, und giebt durch Oxydation Terephtalsäure.

Oxyaldehyde oder Aldehyd-phenole.

Dieselben enthalten ausser der Aldehydgruppe noch an den Benzolkern gebundene Hydroxylgruppen, durch welche die Körperfamilie der Phenole charakterisirt wird, und zeigen daher die typischen Eigenschaften von Aldehyden und Phenolen. Als letztere lösen sich in den Alkalien unter Bildung von Phenol-

salzen, wie $C_6H_4 <^{O\cdot Na}_{CHO}$, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden Phenoläther, wie $C_6H_4 <^{O\cdot CH_3}_{CHO}$, gebildet werden. Eine sehr bemerkenswerthe typische Bildungsweise der Aldehydphenole, durch directe Einführung der Aldehydgruppe, besteht in der Einwirkung von Chloroform und wässerigen Alkalien auf Phenole (75):



$$C_6H_5\cdot OH + CHCl_3 + 4KOH = C_6H_4 <^{OK}_{CHO} + 3KCl + 3H_2O.$$

Die Reaction kann in der Weise gedeutet werden, dass aus dem Chloroform zunächst Ameisensäure gebildet wird ($CCl_3H + 3KOH = CHO\cdot OH + 3KCl$), welche im Entstehen auf das Phenol einwirkt. Anstatt Chloroform kann auch Chloral angewandt werden, welches durch Alkalien in Chloroform und Ameisensäure gespalten wird. Das niedrigste Glied dieser Reihe, der Oxybenzaldehyd, $C_6H_4 <^{OH}_{CHO}$, existirt, gleich allen Biderivaten des Benzols, in drei Isomeren. Die Orthoverbindung (1, 2), gewöhnlich Salicylaldehyd (früher salicylige oder spiroylige Säure) genannt, findet sich im Oel der Blüthen von *Spiräa*-Arten, und entsteht durch Oxydation seines Alkohols, des Saligenins $C_6H_4(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, ferner der in der Rinde von *Salex*- und *Populus*-Arten vorkommenden Glycoside Salicin und Populin. Man gewinnt ihn am leichtesten (neben Paraoxybenzaldehyd) synthetisch aus Phenol durch längeres Erhitzen mit Chloroform und Kalilauge (76). Der Salicylaldehyd bildet ein aromatisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel, vom spec. Gewicht 1·172 bei 15°, das bei 196° siedet und gegen — 20° erstarrt. Durch Eisenchloridlösung wird es tief violett gefärbt. Mit primärem Natriumsulfit vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in seinen Alkohol, das Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure übergeführt:



$$C_6H_4 <^{OH}_{CH_2\cdot OH} \qquad C_6H_4 <^{OH}_{CHO} \qquad C_6H_4 <^{OH}_{CO\cdot OH}$$

Saligenin — Salicylaldehyd — Saliclysäure.

Mit den Alkalien bildet Salicylaldehyd krystallinische Salze, wie $C_6H_4(OK)\cdot CHO$, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden Phenoläther gebildet werden. Der Methyläther, $C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot CHO$, siedet bei 238°, der Aethyläther bei 248°.

Metaoxybenzaldehyd, $C_6H_4 <^{OH}_{CHO}$ (1, 3), ist neben Metaoxybenzalkohol durch Reduction von Metaoxybenzoësäure mittelst Natriumamalgam erhalten worden (77) und bildet einen bei gew. Temperatur festen Körper, der gegen 240° siedet und sich mit primärem Natriumsulfit verbindet.

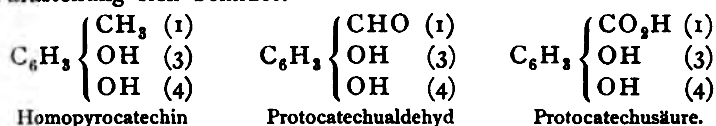
Paraoxybenzaldehyd, $C_6H_4 <^{OH}_{CHO}$ (1, 4), entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol (s. oben); ferner aus seinem natürlich vorkommenden Methyläther, dem Anisaldehyd, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. Er löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, und krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 116° schmelzen. Im Unterschiede zum Salicylaldehyd ist er mit Wasserdampf nicht flüchtig. Durch Eisenchlorid wird seine Lösung schmutzig violett gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet er Paraoxybenzoësäure. Sein Methyläther, $C_6H_4 <^{O\cdot CH_3}_{CHO}$, stellt den Anisal-

dehyd dar, welcher aus verschiedenen ätherischen Oelen (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl) durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure oder Chromsäurelösung erhalten wird. Er bildet ein ätherisch riechendes Oel vom spec. Gewicht 1·123 bei 15° das bei 248° siedet. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird er in Methylalkohol und Paraoxybenzaldehyd gespalten.

In ähnlicher Weise wie die Oxybenzaldehyde aus Phenol, sind aus den drei isomeren Kresolen, $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$, isomere Oxytolylaldehyde, $C_6H_3(CH_3)<^{OHO}_{CH}$, erhalten worden (78).

2. Von den 6 möglichen Dioxybenzaldehyden, $C_7H_6O_3 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CHO$, von denen drei Isomere mittelst der Chloroformreaction aus den 3 Dioxybenzolen, $C_6H_4(OH)_2$, (Pyrocatechin, Resorcin und Hydrochinon) erhalten worden sind (s. unten), ist der Protocatechualdehyd, die Stammsubstanz des Vanillins und Piperonals, besonders bemerkenswerth. Derselbe ist zuerst aus Piperonal erhalten worden (79) und entsteht ferner aus Vanillin und Isovanillin beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure; synthetisch wird er aus Pyrocatechin mittelst der Chloroform-Reaction gebildet (80). Er ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 150° schmelzen. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung und verbindet sich mit den primären Alkalisulfiten. In wässriger Lösung wird er durch Eisenchlorid tiefgrün gefärbt, — ähnlich wie alle zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthaltenden Benzolderivate. Mit Kalihydrat geschmolzen, bildet er Protocatechusäure.

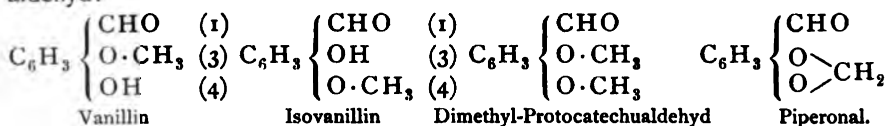
Der Protocatechualdehyd ist ein Derivat des Homopyrocatechins; seine Säure ist die Protocatechusäure, für welche es erwiesen ist, dass in ihr die zwei Hydroxyle zu einander in der Orthostellung, das Carboxyl aber zu einem Hydroxyl in der Parastellung sich befindet:



$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CO_2H & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$$

Homopyrocatechin Protocatechualdehyd Protocatechusäure.

Von den Aethern des Protocatechualdehydes sind besonders bemerkenswerth das Vanillin und Piperonal, ferner das Isovanillin und der Dimethyl-Protocatechualdehyd:



$$C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ O\cdot CH_3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ OH & (3)\\ O\cdot CH_3 & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CHO\\ O\cdot CH_3\\ O\cdot CH_3\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CHO\\ O{>}CH_2\\ O\end{cases}$$

Vanillin Isovanillin Dimethyl-Protocatechualdehyd Piperonal.

Das Vanillin und Isovanillin werden bei den Vanillinverbindungen abgehandelt. Der Dimethylprotocatechualdehyd, $C_6H_3(O\cdot CH_3)_2\cdot CHO$, entsteht durch Methylirung von Protocatechualdehyd (Vanillin und Isovanillin) beim Erhitzen mit Kalilauge und Methyljodid. Er ist im Wasser nur wenig löslich, schmilzt gegen 20° und siedet bei 285°. Durch Oxydation mittelst Chromsäurelösung bildet er Dimethylprotocatechusäure, Veratrumsäure, $C_6H_3(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Der Methylenäther des Protocatechualdehydes ist das Piperonal, $C_8H_6O_3 = C_6H_3\left(^{O}_{O}{>}CH_2\right)\cdot CHO$ (s. oben), welches durch Oxydation von Piperinsäure mittelst Kaliumpermanganat erhalten worden ist (81). Er besitzt einen penetranten, cumarinähnlichen Geruch, krystallisirt aus heissem Wasser in langen glänzenden

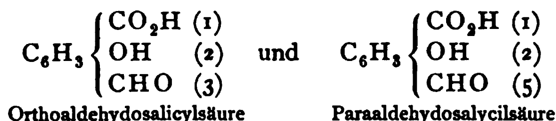
Nadeln, schmilzt bei 37° und siedet bei 263°. Als Aldehyd verbindet er sich mit primären Alkalisulfiten. Durch Oxydation bildet er die ihm entsprechende Piperonylsäure, durch Reduction den Piperonylalkohol. Durch PCl_5 entsteht aus ihm das Chlorid $C_6H_3(O_2:CCl_2)CHCl_2$, aus welchem beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung der Gruppe CCl_2 Protocatechualdehyd gebildet wird (s. oben).

Isomer mit Protocatechualdehyd sind Gentisinaldehyd, $C_6H_3(CHO)(OH)(OH)$ (1, 2, 5), und Resorcylaldehyd, $C_6H_3(CHO)(OH)(OH)$ (1, 2, 4), — ersterer aus Hydrochinon, letzterer aus Resorcin mittelst der Chloroform-Reaction entstehend. Gentisinaldehyd (82) bildet bei 99° schmelzende Krystalle und giebt durch Oxydation Gentisinsäure (Oxysalicylsäure). Sein Methyläther $C_6H_3(CHO)(OH)(O \cdot CH_3)$, ist aus Methylhydrochinon dargestellt worden. Der Resorcylaldehyd, aus Resorcin (83), schmilzt bei 134—135° und giebt mit Kalihydrat geschmolzen die β-Resorcincarbonsäure (84); mit Essigsäureanhydrid bildet er nach der Reaction von Perkin Umbelliferon (85).

Zugleich mit Resorcylaldehyd entsteht bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Resorcin, durch Eintritt einer zweiten Aldehydgruppe, auch Resorcindialdehyd, $C_6H_2(OH)_2(CHO)_2$ (86). In gleicher Weise entstehen aus Methylresorcin, $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{OH}$ (1, 3), zwei Methylresorcylaldehyde, $C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CHO$, und zwei Dialdehyde, $C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)(CHO)_2$ (87). Die Dialdehyde werden namentlich dann gebildet, wenn die Reaction in verdünnter Lösung bei einem grossen Ueberschuss von Chloroform und Alkali ausgeführt wird.

Aldehydsäuren (vergl. pag. 202).

Aldehydsäuren, welche nur Aldehyd- und Carboxylgruppen enthalten, wie $C_6H_4\langle^{CHO}_{CO_2H}$, und als Halbaldehyde der Dicarbonsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$ bezeichnet werden können (vergl. pag. 202) sind noch nicht erhalten worden; dagegen sind verschiedene Oxyaldehydsäuren bekannt. Dieselben entstehen aus den Oxysäuren mittelst der Chloroformreaction, in derselben Weise wie die Oxyaldehyde aus den Phenolen. Aus der Salicylsäure, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$, werden so zwei Aldehydsäuren



$$C_6H_3\begin{cases}CO_2H & (1)\\ OH & (2)\\ CHO & (3)\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}CO_2H & (1)\\ OH & (2)\\ CHO & (5)\end{cases}$$

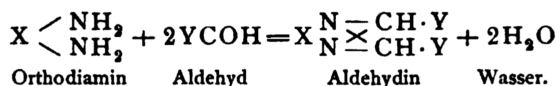
Orthoaldehydosalicylsäure — Paraaldehydosalycilsäure

gebildet, indem die Aldehydgruppe in Beziehung zum Hydroxyl (ähnlich wie beim Phenol) die Ortho- und die Parastellung einnimmt. Aus der Paraoxybenzoësäure entsteht daher nur eine Aldehydsäure, die Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)(CHO)$ (1, 4, 3 oder 5). Zugleich wird auch Paraoxybenzaldehyd, $C_6H_7(COH)(OH)$ (1, 4) gebildet, indem die zum Hydroxyl in der Parastellung befindliche Carboxylgruppe durch eine Aldehydgruppe verdrängt wird (88). In gleicher Weise entsteht aus der Vanillinsäure, $C_6H_3(CO_2H)(O \cdot CH_3)(OH)$ (1, 3, 4), ausser einer Aldehydvanillinsäure, $C_6H_2(CO_2H)(O \cdot CH_3)(OH)(CHO)$ (1, 3, 4, 5), durch Verdrängung der Carboxylgruppe auch noch Vanillin, $C_6H_3(CHO)(O \cdot CH_3)(OH)$ (89).

Das Derivat einer Dioxyaldehydcarbonsäure ist die Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, der Dimethyläther der Aldehydo-protocatechusäure, $C_6H_2(CO_2H)(O \cdot CH_3)_2(CHO)$ (1, 3, 4, 6). Dieselbe entsteht aus dem Opiumakaloïde Narcotin durch Oxydation

mittelst MnO_2 und Schwefelsäure, und krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 140° schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt sie in Protocatechualdehyd, CO_2 und 2 Mol. Methylchlorid; beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Dimethylprotocatechualdehyd. Durch Oxydation bildet sie Hemipinsäure, $C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(CO_2H)_2$; durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung entstehen Hemipinsäure und Meconin, das innere Anhydrid der Meconinsäure, $C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(CH_2 \cdot OH)(CO_2H)$ (90). V. v. RICHTER.

Aldehydine,*) eine von LADENBURG entdeckte Klasse von Basen, entstehen aus 1 Mol. eines Orthodiamins und 2 Mol. eines Aldehyds unter Austritt von 2 Mol. Wasser:

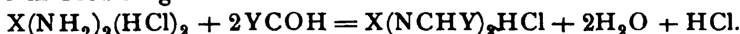


$$X \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 2YCOH = X \begin{matrix} N = CH \cdot Y \\ N = CH \cdot Y \end{matrix} + 2H_2O$$

Orthodiamin Aldehyd Aldehydin Wasser.

Meta- und Paradiamine bilden mit Aldehyden isomere Körper; während jedoch diese durch Säuren leicht wieder in ihre Componenten gespalten werden, sind die Aldehydine Säuren gegenüber sehr beständig. Um dieser die Aldehydine auszeichnenden Eigenschaft auch in der Formulirung Ausdruck zu verleihen, ertheilt ihnen LADENBURG die oben gegebene Structurformel.

Die Aldehyde wirken nicht nur unter Aldehydinbildung auf die Orthodiamine selbst, sondern auch auf deren salzsaure Salze ein. Da bei dieser Reaction natürlich die salzsauren Salze der Aldehydine gebildet werden, diese aber einsäurige, während die Diamine zweisäurige Basen sind, so muss bei diesem Process Salzsäure in Freiheit gesetzt werden:



$$X(NH_2)_2(HCl)_2 + 2YCOH = X(NCHY)_2HCl + 2H_2O + HCl.$$

Da ferner Meta- und Paradiamine nach dem oben Gesagten selbstverständlich einer analogen Umsetzung nicht fähig sind, so kann darauf ein Verfahren begründet werden, um in bequemer Weise zu entscheiden, ob ein Diamin, dessen Structur zweifelhaft, ein Orthodiamin ist. Man erwärmt in einem Reagircylinder etwa 0,1 Grm. des von Wasser und überschüssiger Salzsäure sorgfältig befreiten Chlorhydrates einer solchen Base mit einigen Tropfen Bittermandelöl im Wasserbade. Tritt dabei Salzsäure auf, was durch einen an die Mündung des Reagircylinders gebrachten mit Ammoniak befeuchteten Glasstab leicht nachgewiesen werden kann, so liegt ein Orthodiamin vor (1).

Darstellung der Aldehydine.

Man erwärmt den Aldehyd mit der berechneten Menge des betr. Diamins oder Diaminchlorhydrates längere Zeit auf genügend hohe Temperatur im Oelbade. Da indess die Aldehyde auf salzsaure Orthodiamine merkwürdigerweise auch in Gegenwart von Wasser — und zwar in der Regel glatter — unter Abscheidung des meist schwer löslichen salzsauren Salzes des betr. Aldehydins einwirken, so trägt man im Allgemeinen besser den Aldehyd in die wässrige Lösung des Orthodiaminchlorhydrates ein und befördert die Reaction, welche bei gew. Temperatur vor sich geht, durch häufiges Umschütteln, event. auch durch Zusetzen einiger Tropfen Alkohol (2).

Phenylfurfuraldehydin (3), $C_6H_4 \begin{matrix} N = CH \cdot C_4H_3O \\ N = CH \cdot C_4H_3O \end{matrix}$. Die Lösung von 1 Th. Orthophenylendiamin in etwa 5 Th. Wasser wird mit der berechneten Menge Furfurol

*) 1) LADENBURG, Ber. 11, pag. 600, 1650. 2) LADENBURG, Ber. 11, pag. 1648. 3) LADENBURG und ENGELBRECHT, Ber. 11, pag. 1653. 4) LADENBURG und RÜGHEIMER, Ber. 11, pag. 1656. 5) LADENBURG, Ber. 11, pag. 590. 6) LADENBURG, Ber. 10, pag. 1126.

geschüttelt. Das salzsaure Salz wird durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Aus der Lösung desselben fällt Kalihydrat die Base, welche durch Krystallisation aus hochsiedendem Ligroïn in compacten Krystallen erhalten wird. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol und Toluol, schwer in Ligroïn. Schmp. 95—96°. Die Lösung des Phenylfurfuraldehydinchlorhydrates liefert mit Platinchlorid ein

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{12}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$, welches aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirt. Versetzt man dieselbe mit verdünnter Salpetersäure, so fällt das schwerlösliche salpetersaure Salz, $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot NO_3H$, in Nadeln aus. Durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren erhält man das saure schwefelsaure Salz, $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot SO_4H_2$.

Erhitzt man die Base mit Jodäthyl im Wasserbade, entjodet die durch Ausziehen mit Wasser erhaltene Lösung mit Silberoxyd und versetzt nach dem Filtriren mit Salzsäure und Platinchlorid, so entsteht ein Niederschlag von

Phenylfurfuraldehydin-Aethyl-Platinchlorid, $(C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Erwärmt man das Aldehydin mit Jodmethyl auf 100°, so bildet sich die

Jodmethylverbindung, $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot CH_3J$. Prismen. Schmp. 192—93°.

Phenylbenzaldehydin, $C_6H_4(NC_7H_6)_2$, wird aus 1 Mol. salzsauren Orthophenylendiamin (gelöst in 10 Th. Wasser) und 2 Mol. Benzaldehyd wie das Phenylfurfuraldehydin dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Prismen. In Alkohol und Benzol leicht löslich. Schmp. 133—34°.

Das salzsaure Salz, $C_{20}H_{16}N_2HCl$, fällt aus heisser verdünnter Salzsäure in farblosen Prismen aus. Beim Kochen mit Wasser verliert es Salzsäure. Seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag des

Platindoppelsalzes, $(C_{20}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$, welches aus salzsäurehaltigem Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt. Beim Versetzen derselben mit Salpetersäure fällt das

salpetersaure Salz, $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HNO_3$, krystallinisch aus. Prismen.

Saures schwefelsaures Salz, $C_{20}H_{16}N_2 \cdot SO_4H_2$. Farblose Blättchen.

Phenylbenzaldehydin-Aethyljodid, $C_{20}H_{16}N_2 \cdot C_2H_5J$. Das Aldehydin wird mit Jodäthyl auf 100—120° erhitzt. Dicke farblose, in Alkohol und in heissem Wasser leicht lösliche, bei 211—213° schmelzende Prismen. Ebenso bildet sich beim Erhitzen mit Jodmethyl

die Jodmethylverbindung $C_{20}H_{16}N_2 \cdot CH_3J$.

Phenylanisaldehydin (4), $C_6H_4(NC_8H_8O)_2$. Dargestellt aus 1 Mol. salzsaurem Orthophenylendiamin, gelöst in 12 Th. Wasser, und 2 Mol. Anisaldehyd unter Zusatz von etwas Alkohol wie die vorhergehenden Aldehydine. Die Base wird aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 128·5—129° erhalten.

Tolufurfuraldehydin (5) (4), $C_7H_6(NC_5H_4O)_2$, wird am besten durch Behandeln einer Lösung von 20 Grm. salzsaurem Toluylendiamin (1, 3, 4) in 80 Grm. Wasser mit 20 Grm. Furfurol gewonnen. Die durch Thierkohle entfärbte Lösung des salzsauren Salzes in heisser verdünnter Salzsäure wird durch Kalihydrat zersetzt. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Ligroïn gereinigte Base bildet dünne, seidenglänzende Prismen vom Schmp. 128·5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, schwer in Ligroin.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird durch Salpetersäure das

salpetersaure Salz, $C_{17}H_{14}N_2O_2 \cdot NO_3H$, in Nadeln gefällt — Platinchlorid erzeugt einen Niederschlag des

Platindoppelsalzes $(C_{17}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Wird die Base mit Jodmethyl auf 100° erwärmt, so erhält man die

Jodmethylverbindung, $C_{17}H_{14}N_2O_2 \cdot CH_3J$, welche aus Wasser in glänzenden Blättern krystallisirt. Schmp. 195·5°. Die alkoholische Lösung liefert, mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, ein

Trijodür, $C_{18}H_{17}N_2O_2J_3$ — hellbraune Nadeln, Schmp. 126—128° — und ein

Pentajodür, $C_{18}H_{17}N_2O_2J_5$ — dunkel-stahlblaue, schiefe Säulen vom Schmp. 109°.

Behandelt man das Furfuraldehydinmethyljodid mit Chlorsilber, so erhält man ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Chlorid, dessen Lösung mit Platinchlorid ein

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{14}N_2O_2 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, als gelben Niederschlag liefert.

Tolubenzaldehydin (6) (5) (2), $C_7H_6(NC_7H_6)_2$, kann durch 18stündiges Erhitzen von 1 Mol. o-Toluylendiamin (1, 3, 4) mit 2 Mol. Benzaldehyd auf 140° dargestellt werden. Vortheilhafter gewinnt man es durch Behandeln des in 20 Th. Wasser gelösten salzsauren Toluylendiamins mit der gleichen Menge Benzaldehyd. Das salzsaure Salz des Aldehydins wird mit Aether abgewaschen, abgepresst und aus verdünnter Salzsäure mehrmals umkrystallisirt. Aus seiner Lösung wird die Base durch Ammoniak gefällt. Sie krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Prismen, ist in Aceton und heissem Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 195·5°.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HCl + H_2O$. Lange Nadeln. Wird aus seinen Lösungen in verdünnter Salzsäure durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{18}N_2HCl)_2PtCl_4$. In Wasser unlöslich. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Warzen.

Erhitzt man das Aldehydin mit Jodmethyl auf 100°, so erhält man die

Jodmethylverbindung, $C_{21}H_{18}N_2 \cdot CH_3J$. Dünne Nadeln, welche bei 209° unter Zersetzung schmelzen.

Wird diese Verbindung durch Silberoxyd entjodet und die entstehende Base mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, so erhält man einen Niederschlag des

Platindoppelsalzes, $(C_{21}H_{18}N_2 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen.

Tolubenzaldehydin-Aethyljodid, $C_{21}H_{18}N_2 \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Das Aldehydin wird mit Jodäthyl auf 120° erhitzt. Nadeln oder Prismen, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich. Schmp. 180—181°. Liefert, mit 1 Mol. Jod in alkoholischer Lösung versetzt, ein

Perjodid, $C_{23}H_{23}N_2J_3$. Braune, bei 123—123,5° schmelzende Blättchen.

Tolubenzaldehydin-Aethyl-Platinchlorid, $(C_{23}H_{23}N_2Cl)_2PtCl_4$, wird wie die entsprechende Methylverbindung erhalten. Krystallisirt aus mit 2 Vol. Wasser verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen.

Löst man Tolubenzaldehydin in Eisessig und versetzt nach und nach mit einer Lösung der $1\frac{1}{2}$fachen Menge übermangansauren Kalis in 40—50 Th. Wasser, so entsteht

Dibenzenylamidobenzoësäure (5) (4), $(C_7H_6N)_2C_6H_3 \cdot COOH$. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Prismen, schmilzt bei 253,5—254,5°, ist in Alkalien und in verdünnter Salzsäure leicht, in Wasser und verdünnter Essigsäure schwer löslich.

Das Calciumsalz, $(C_{21}H_{15}N_2O_2)_2Ca$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, ziemlich leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in Nadeln.

Silbersalz, $C_{21}H_{15}N_2O_2Ag$. Flockiger Niederschlag.

Toluanisaldehydin (4), $C_7H_6(NC_8H_8O)_2$, wird wie das Phenylanisaldehydin dargestellt. Nadeln, in Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich. Schmp. 152—156°.

Orthotoluylendiamin und Salicylaldehyd. Azurin (5). Erhitzt man 1 Mol. Diamin mit 2 Mol. Salicylaldehyd längere Zeit auf 108—110° und krystallisirt die Masse mehrfach aus Alkohol um, so erhält man gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 106—110° und der Formel $C_{28}H_{22}N_2O_3$ (?), deren alkoholische Lösung salpetersaures Silber beim Kochen reducirt. Behandelt man diese Verbindung mit Salzsäure, so bildet sich ein amorpher Körper, der sich in Kalilauge mit violetter Fluorescenz löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird.

Ein ähnlicher Körper, das Azurin, $C_{35}H_{32}N_4O_3$, entsteht, wenn man die durch 18stündiges Erhitzen von 1 Th. Diamin mit 1,5—2 Th. Salicylaldehyd auf 135° erhaltene Masse mit heisser verdünnter Salzsäure auszieht und das nach dem Erkalten gelöst bleibende salzsaure Salz durch conc. Salzsäure fällt. Aus diesem wird das Azurin durch Ammoniak oder besser kohlensaures Ammoniak in Freiheit gesetzt. Reinigung umständlich. Schmp. 250,5°. Krystallisirt aus Amylalkohol in kleinen Täfelchen, welche in Amylalkohol, Aceton und Alkohol leicht, in Toluol und Chloroform schwer, in Ligroïn nicht löslich sind. Seine Lösungen — namentlich diejenigen in Kalilauge — sind durch eine prachtvoll blaue Fluorescenz ausgezeichnet. Aus den alkalischen Lösungen wird das Azurin durch Kohlensäure gefällt. RÜGHEIMER.

Alkalien. Man versteht darunter die Oxyde und Oxydhydrate der Metalle Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium und Cäsium. Man hielt sie früher für einfache unzerlegbare Körper. LAVOISIER hat zuerst die Vermuthung geäussert, sie seien zusammengesetzt, und zwar glaubte er, auf ihre Aehnlichkeit mit dem Ammoniak sich stützend, sie enthielten Stickstoff*). DAVY hat aus dem Kali und Natron die Metalle isolirt und so ihre chemische Natur aufgeklärt**).

Die Alkalien sind nicht flüchtige, in Wasser leicht lösliche Substanzen, welche Kohlensäure aus der Luft anziehen, stark ätzend wirken, d. h. die Epidermis zerstören, den Lakmusfarbstoff bläuen, den Farbstoff der *Curcumä* bräunen (alkalisch reagiren) und die Fette verseifen. LADENBURG.

Alkalimetrie. Man versteht darunter eine volumetrische Methode oder Titrirmethode zur Bestimmung der Alkalien (s. Analyse). LADENBURG.

Alkaloide. Die als »Alkaloide« bezeichneten Körper sind stickstoffhaltige organische Basen. Ihre Gruppe ist indess in mehrfacher Beziehung keine scharf begrenzte. Nachdem man früher vielfach alle kohlenstoffhaltigen Basen Alkaloide genannt und dann »natürliche Alkaloide« wie Chinin, Morphin, von »künstlichen Alkaloiden« wie Aethylamin, Anilin, unterschieden hatte, beschränkte man später die Bezeichnung meistens auf die in der Natur vorkommenden organischen Basen. Jetzt sind es vorzugsweise die im Pflanzenreich vorkommenden, denen man den Namen Alkaloide gelassen hat. Für thierische Basen, wie Cholin, Kreatinin, ist er nicht mehr üblich, oder wird hier doch auf solche Körper beschränkt,

*) Traité de Chimie, seconde édition I, 170.

**) Phil. Trans. 1808, 1.

von welchen, wie bei den giftigen Leichenbasen, wenig mehr als eine allgemeine Aehnlichkeit mit den pflanzlichen Alkaloiden bekannt ist. Man hat ferner die einstweilige Unmöglichkeit künstlicher Nachbildung als gewissermaassen charakteristisch für die Alkaloide gelten lassen und in diesem Sinne z. B. Mercurialin, Amanitin aus der Reihe der letzteren gestrichen, sobald sie als mit dem Methylamin, resp. Cholin identisch erkannt wurden. Seitdem der Aufbau des Atropins aus Tropasäure und Tropin gelungen ist, lässt sich eine derartige Einschränkung nicht wohl aufrechthalten, und andererseits sind in den künstlichen Tropeïnen, die nicht in der Natur vorgefunden wurden, Körper bekannt geworden, welche trotzdem den natürlichen Alkaloiden durchaus an die Seite gestellt werden müssen. Hier sollen als Alkaloide diejenigen Pflanzenbasen besprochen werden, welche entweder ausschliesslich, oder doch zuerst aus Pflanzen gewonnen worden sind.

Geschichte. Das zuerst bekannt gewordene Alkaloid ist das Morphin. DEROSNE publicirte 1803 eine Arbeit über die Bestandtheile des Opiums und beschrieb darin ein eigenthümliches, krystallinisches »Opiumsalz«, welches er nach zwei verschiedenen Methoden isolirte. Nach der einen Methode dargestellt war dies Opiumsalz Narcotin, nach der anderen Morphin. Sie wurden von DEROSNE für identisch gehalten und ihre basische Natur nicht erkannt. Der eigentliche Entdecker des ersten Alkaloids ist SERTÜRNER, dessen erste Untersuchungen des Opiums aus dem Jahre 1805 datiren. Sie führten zur Entdeckung der »Mohnsäure« (Meconsäure) und eines eigentümlichen als *principium somniferum* bezeichneten Körpers, der mit Säuren salzartige Verbindungen einzugehen scheine. Erst in der 1817 veröffentlichten vollständigeren Abhandlung SERTÜRNER's »Ueber das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage, und die Meconsäure, als Hauptbestandtheile des Opiums« sprach er sich bestimmt über die alkalischen Eigenschaften seines Morphiums aus und lenkte die allgemeine Aufmerksamkeit auf diese erste organische Base. Da das Morphin die arzneiliche Wirksamkeit des Opiums in höchst concentrirter Form zeigte, lag die Hoffnung nahe, auch aus andern arzneilich verwendeten Pflanzenstoffen in ähnlicher Weise die reinen wirksamen Bestandtheile isoliren zu können. Diese Aussicht regte zu Untersuchungen an, welche in rascher Reihenfolge zur Entdeckung einer grossen Anzahl von Alkaloiden führten. Als die bekannteren der in nächster Zeit entdeckten sind zu nennen: Narcotin (ROBIQUET 1817), Strychnin (PELLETIER u. CAVENTOU 1818), Veratrin (MEISSNER 1818), Brucin (PELLETIER u. CAVENTOU 1819), Chinin und Cinchonin (Dieselben 1820), Solanin (DESFOSSES 1820), Coniin (GIESECKE 1827), Nicotin (REIMANN u. POSSELT 1828), Atropin (MEIN 1831), Codeïn (ROBIQUET 1832), Aconitin, Hyoscyamin (GEIGER u. HESSE 1833).

Vorkommen. Es ist bemerkenswerth, dass die grosse Anzahl der gegenwärtig bekannten Alkaloide sich keineswegs gleichmässig auf alle Pflanzenfamilien vertheilt, dass vielmehr von den letzteren einige sich durch einen grossen Reichthum an Alkaloiden auszeichnen, während die meisten Familien deren völlig zu entbehren scheinen. Besonders reich an Alkaloiden sind z. B. die Solaneen und Papaveraceen, anscheinend ganz frei davon u. A. die grossen Familien der Gramineen, Labiaten, vielleicht auch die Compositen. Fast alle alkaloidführenden Familien gehören zu den Dicotyledonen. Von den Monocotyledonen sind es nur die Colchiceen, welche einige Alkaloide liefern (Colchicin, Veratrin, Jervin). Verschwindend klein ist auch die Zahl der aus den Acotyledonen isolirten Basen. Die Pilze lieferten Muscarin, die Lycopodiaceen das Lycopodin. Ausser dem

letzteren ist kein einziges Alkaloid in Gefässkryptogamen nachgewiesen worden, und in Algen, Flechten, Laub- und Lebermoosen hat man bisher überhaupt keins aufgefunden.

Selten nur findet man ein Alkaloid (wie namentlich das Berberin) durch mehrere Pflanzenfamilien verbreitet, sondern meistens sind besonderen Familien besondere Alkaloide eigenthümlich, und zwar entweder in der Weise, dass in mehreren, resp. allen Gattungen der betreffenden Familie dieselben Alkaloide vorkommen, wie bei den Strychnaceen, oder dass die verschiedenen Gattungen wieder besondere Alkaloide führen, wie zum Theil bei den Solaneen.

Sehr häufig finden sich mehrere Alkaloide in einer und derselben Pflanze vor, wie die zahlreichen Alkaloide des Opiums und der Chinarinden. So vergesellschaftete Basen, und ebenfalls solche, welche in verschiedenen Pflanzen derselben Gattung oder Familie auftreten, pflegen sich auch chemisch nahe zu stehen, äussern auch häufig ähnliche physiologische Wirkungen. Von den Opiumalkaloiden z. B. gehören ihrer empirischen Zusammensetzung nach mehrere einer homologen Reihe an, andere sind unter sich isomer. Die wichtigeren Chinabasen sind paarweise isomer. Von den mydriatisch wirkenden Alkaloiden der Solaneen findet sich das Atropin in *Atropa belladonna* und in *Datura stramonium*, das Hyoscyamin in denselben Pflanzen und ausserdem in *Hyoscyamus niger* und *Duboisia myoporoides*. Beide lassen sich in Tropasäure und Tropin spalten, während das in *Hyoscyamus* noch vorkommende Hyoscin bei der Spaltung Tropasäure und das dem Tropin isomere Pseudotropin liefert.

Mehrfach hat man Alkaloide künstlich in solche andere überzuführen vermocht, welche mit den ersteren zusammen in denselben Pflanzen vorkommen, so das Harmalin in Harmin, das Conydrin in Coniin, das Hyoscyamin in Atropin, das Morphin in Codeïn, das Narcotin in Hydrocotarnin. Die Vertheilung der Alkaloide im einzelnen Pflanzenkörper ist eine verschiedene; die meisten der bekannteren pflegen in den Früchten oder Samen, bei baumartigen Pflanzen auch in der Rinde angehäuft zu sein. Fast immer scheinen sie nicht innerhalb der Zellen, sondern in den Milchgefässen oder in besonderen Secretionsbehältern ihren Sitz zu haben.

Gewöhnlich sind wenigstens die entschiedener basischen Alkaloide in den Pflanzen an Säuren gebunden enthalten, und zwar entweder an allgemein verbreitete Pflanzensäuren, wie Aepfelsäure und die Gerbsäuren, oder an solche, welche den betreffenden Pflanzen eigenthümlich sind, wie Meconsäure und Chinasäure, auch wohl an unorganische Säuren, wie die Basen im Opium z. Th. an Schwefelsäure gebunden zu sein scheinen.

Darstellung. Die flüchtigen Alkaloide wie Coniin, Nicotin, isolirt man durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Wasser, unter Zusatz von Kalk oder Alkalien, Neutralisiren und Verdunsten des Destillats, Ausziehen des Rückstands mit Aetherweingeist und Destilliren des dadurch gelösten Salzes mit Alkali im Wasserstoffstrom. Von den festen, nicht flüchtigen Alkaloiden sind die meisten, und namentlich alle diejenigen, welche in grösserer Menge dargestellt werden, in Wasser unlöslich, während die Salze, welche sie mit den gewöhnlichen Mineralsäuren bilden, in Wasser leicht löslich zu sein pflegen. Damit ist im Princip der Weg gewiesen, sie durch angesäuertes Wasser aus den Pflanzentheilen auszuziehen und die durch Verdampfen eingeengten Auszüge durch Ammoniak, Alkalien, Kalk oder Magnesia zu fällen. Da die Alkaloide selbst sowohl wie ihre Salze gewöhnlich in Weingeist löslich sind, so kann man auch

mit einer Extraction durch dieses Lösungsmittel mit oder Zusatz von Alkali oder Kalk beginnen, um dann das weingeistige Extract mit angesäuertem Wasser zu behandeln, oder umgekehrt das wässrige Extract oder etwa den Kalkniederschlag, der aus dem ursprünglichen Auszug erhalten wurde, mit Alkohol ausziehen. Man hat unter diesen und ähnlichen Darstellungsmethoden diejenige zu wählen, bei welcher in dem betreffenden Falle bei geringstem Verlust an Alkaloid die am wenigsten gefärbten Auszüge erhalten werden. Immer aber bedarf das daraus erhaltene Alkaloid, selbst wenn es als einziges vorhanden war, weiterer Reinigungsoperationen, von welchen Entfärbung durch Thierkohle, Ausfällen der färbenden Verunreinigungen durch essigsaures Blei, Umkrystallisiren des Alkaloids aus Weingeist oder seiner Salze aus Wasser die gewöhnlichsten sind.

Für die Abscheidung in Wasser leicht löslicher Alkaloide kann häufig die Anwendung gewisser Fällungsmittel wie Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und namentlich Phosphormolybdänsäure zur Anwendung kommen. Der Gerbsäureniederschlag kann durch Bleioxyd, der durch die Metallchloride erzeugte durch Schwefelwasserstoff, der auf Zusatz von Phosphormolybdänsäure entstandene durch Eintrocknen mit kohlensaurem Kalk so zersetzt werden, dass sich durch Alkohol oder Aether das Alkaloid ausziehen lässt. Da indess manche dieser Alkaloidniederschläge leicht in anderer Weise zersetzt werden, sind derartige Fällungsmethoden nicht allgemein anwendbar und für Alkaloide, deren Schwerlöslichkeit eine andere Abscheidung gestattet, fast niemals zu empfehlen.

Wo mehrere Alkaloide zusammen vorkommen, müssen oft sehr umständliche Trennungsoperationen angewandt werden, die sich im Allgemeinen auf die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Alkaloide in Alkohol, Aether, Alkalien und anderen Lösungsmitteln gründen.

Eigenschaften. Mit Ausnahme der drei sauerstofffreien Basen Coniin, Nicotin und Sparteïn, welche farblose, destillirbare Flüssigkeiten bilden, sind alle bekannteren Alkaloide feste, im gewöhnlichen Sinne nicht flüchtige Körper, wenn auch manche derselben sich bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen unzersetzt (wie Cytisin) oder doch unter nur geringer Zersetzung (wie Cinchonin, Strychnin, Aconitin, Veratrin) sublimiren lassen (vergl. HELWIG, Zeitschr. anal. Ch. 1864, pag. 43). Sie sind mit wenigen Ausnahmen (z. B. Berberin) farblos, die meisten im reinen Zustande krystallisirbar; andere (wie Aconitin, Berberin, Delphinin) wurden wenigstens bisher nur amorph dargestellt. Die festen Alkaloide sind geruchlos und besitzen meistens, wenigstens in Lösung, einen bitteren Geschmack. In Wasser sind sie mit nicht zahlreichen Ausnahmen (Colchicin, Cytisin, Lycin, Curarin, Narceïn) unlöslich oder doch schwer löslich. Das allgemeinste Lösungsmittel ist Alkohol. Reichlich lösen sich die Alkaloide gewöhnlich auch in Amylalkohol, sowie mit wenigen Ausnahmen (Morphin, Cinchonin) in Chloroform und in Benzol. Aether löst viele sehr leicht, andere aber (wie Cinchonin, Morphin, Strychnin) fast gar nicht. Von fetten Oelen werden meistens nur geringe Mengen aufgenommen, dagegen können die Alkaloide mit Hilfe von Oelsäure in allen Verhältnissen damit gemischt werden.

Die Lösungen der Alkaloide reagiren oft stark alkalisch, bei manchen indess (z. B. Narcotin, Colchicin) zeigt sich keine deutliche Reaction auf Pflanzenfarben. Weitaus die meisten Alkaloide sind optisch activ, d. h. ihre Lösungen drehen die Schwingungsebene des hindurchfallenden polarisirten Lichts. Linksdrehend sind von den bekanntesten Alkaloiden: Chinin, Morphin, Codeïn, Narcotin, Strychnin, Brucin, Nicotin, Aconitin; rechtsdrehend: Cinchonin und Coniin. Werden

diese Alkaloide an Säuren gebunden, so bleibt die Richtung der Drehung gewöhnlich dieselbe, beim Narcotin indess und beim Nicotin geht die Linksdrehung in Rechtsdrehung über; die Stärke der Drehung nimmt aber ab (nur beim Chinin wird das Drehungsvermögen grösser, beim Laudanin wird es ganz aufgehoben).

Ueber die physiologische Wirkung der einzelnen Alkaloide, von denen viele sehr heftig wirkende Gifte sind, vergl. u. A. HUSEMANN, »Die Pflanzenstoffe« und DRAGENDORFF »Gerichtlich chemische Ermittlung von Giften«.

Zusammensetzung. Die drei flüchtigen Alkaloide Coniin, Nicotin und Sparteïn enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, alle übrigen auch Sauerstoff. Die quantitative Zusammensetzung einer grösseren Anzahl von Alkaloiden wurde namentlich von PELLETIER u. DUMAS (1832) zuerst ermittelt. Trotz aller seitherigen Untersuchungen ist indess wegen des im Allgemeinen sehr grossen Molekulargewichts der Alkaloide für viele derselben, namentlich für seltenere oder schwer isolirbare, eine wohlverbürgte empirische Formel noch jetzt nicht bekannt, und dass selbst die bisher nicht angezweifelten Formeln einfacherer und leicht zugänglicher Alkaloide eine Berichtigung erfordern können, hat sich noch in neuester Zeit am Coniin gezeigt. — Für die angenäherte Bestimmung des Molekulargewichts bot sich bei dem alkalischen Charakter dieser Verbindungen ein einfacher Weg in der Ermittlung ihrer Sättigungscapacität. Nachdem mehrere Alkaloide (wie Chinin, Cinchonin) als zweisäurig erkannt worden waren, musste freilich für sie die Molekularformel verdoppelt werden, wie es zuerst von LAURENT u. GERHARDT (Compt. rend. des trav. chim. 1849, pag. 160) vorgeschlagen wurde.

Ueber die Constitution der Alkaloide konnten lange nur insoweit Vermuthungen geäussert werden, als diese sich aus der Beobachtung der Sättigungscapacität ableiten liessen. Nachdem LIEBIG gefunden hatte, dass diese Sättigungscapacität im Allgemeinen der Anzahl der in dem betreffenden Alkaloid enthaltenen Stickstoffatome entspreche, nicht aber etwa von der Zahl der Sauerstoffatome abhängig sei, fasste BERZELIUS die Alkaloide als gepaarte Verbindungen des Ammoniaks auf, deren indifferenter Paarling auf den Gesammtcharakter der Verbindung keinen Einfluss übe. LIEBIG sprach zuerst die Ansicht aus, dass die Alkaloide als Verbindungen des basenbildenden Radicals NH_2, als Amidverbindungen, aufzufassen seien.

Nachdem WURTZ und HOFMANN die vom Ammoniak durch ein- oder mehrmalige Einführung von Alkoholradicalen sich ableitenden einfachsten organischen Basen entdeckt hatten, erschienen auch die Alkaloide als solche Substitutionsprodukte des Ammoniaks, in welchen als Ammoniakrest nicht nur die Gruppe NH_2, sondern auch NH und N vorkommen konnte. In gleicher Weise wie sich die Alkoholradicale durch Addition ihrer Jodide zu den Basen nicht nur in Ammoniak, sondern auch in bereits substituirtes Ammoniak, wie Aethylamin, Anilin u s. w. einführen liessen, war, wie HOFMANN zeigte, eine solche Einführung auch bei natürlichen Alkaloiden möglich. (Ann. 80, pag. 346). Diese Methode gab in der Zahl der in ein Alkaloid einführbaren Alkoholradicale ein Maass für den Substitutionsgrad desselben (v. PLANTA u. KEKULÉ, Ann. 87, pag. 1; 89, pag. 129). Man hat mittelst derselben gefunden, dass z. B. das Coniin eine secundäre Aminbase ist, die meisten Alkaloide aber als tertiäre Basen sich mit Alkyljodiden direkt zu den Jodiden von Ammoniumbasen verbinden.

Dieser erste wichtige Aufschluss, den man über die Constitution der Alkaloide erhielt, beschränkte sich auf den kleinen Theil ihres Moleküls, den man

schon vorher als Ammoniakrest darin anzunehmen pflegte. Ueber die übrige Constitution, d. h. über diejenige der den Ammoniak-Wasserstoff vertretenden complicirten Atomgruppen sind bis in's letzte Jahrzehnt kaum Vermuthungen möglich gewesen. Die ersten derartigen Vermuthungen, welche ausgesprochen wurden, betrafen denjenigen Stickstoff, welcher in anderer Form als in derjenigen von Ammoniakresten in einigen Alkaloiden angenommen werden musste. Man fand nämlich, dass nicht in allen Fällen die Sättigungscapacität der Alkaloide ihrem Stickstoffgehalt entsprach, sondern dass z. B. Strychnin und Brucin zwei Atome Stickstoff enthielten und doch nur ein Molekül Salzsäure zur Sättigung gebrauchten. Von dem zweiten Stickstoffatom nahm FRESENIUS an (Ann. 61, pag 149), dass es in Form einer sauerstoffhaltigen Gruppe wie NO, NO_2, NO_3 vorhanden sei. HOFMANN (Ann. 66, pag. 148) wies indess darauf hin, dass zu dieser Annahme kein Grund vorliege und ein Mehrgehalt an Stickstoff zum Beispiel auch in Form einer Cyanverbinduug vorhanden sein könne, ohne einen Einfluss auf die Sättigungscapacität auszuüben.

Eine Reihe späterer Untersuchungen hat sich auf die Art der Bindung bezogen, in welcher der Sauerstoff in Alkaloiden vorhanden ist. SCHÜTZENBERGER zeigte 1858 (Compt. rend. 47, pag. 233), dass sich Säureradicale wie Acetyl, Benzoyl, in das Molekül des Chinins und Cinchonins einführen lassen. Aehnliche Derivate stellte WRIGHT (Chem. soc. J. [2] 12, pag. 1031; 13, pag. 15) aus verschiedenen Opiumbasen dar. Ihre Existenz führte zur Annahme von Hydroxylgruppen in den Alkaloiden. Die säureradicalhaltigen Derivate stehen freilich nicht immer in der unmittelbarsten Beziehung zu den ursprünglichen Alkaloiden. So hat SKRAUP (Ber. 1879, pag. 1107) es wahrscheinlich gemacht, dass das Sauerstoffatom des Cinchonins nicht als Hydroxyl, sondern in Form von Methoxyl (OCH_3) darin enthalten sei, im Chinin aber ein Sauerstoffatom als Methoxyl, das andere als Hydroxyl angenommen werden müsse. Beim Narcotin und Codeïn lässt schon die Abspaltung von Methylchlorid beim Erhitzen mit Salzsäure (MATTHIESSEN, Ann., Supplem. 7, pag. 59, 177, 364) auf das Vorhandensein von Methoxylgruppen schliessen. Andere Sauerstoffatome hat man (z. B. im Narcotin und Narceïn, WRIGHT, Ber. 1876, pag. 279) allem Anschein nach als Ketonsauerstoff, d. h. in der Gruppe CO vorkommend, zu betrachten.

Einen tieferen Einblick in die Verkettung der Kohlenstoffatome im Molekül einiger Alkaloide gewann man erst durch die Erkennung der Constitution der Pyridin- und Chinolinbasen. Das Pyridin C_5H_5N wurde als eine dem Benzol, das Chinolin C_9H_7N als eine dem Naphtalin analoge Verbindung erkannt. In den beiden Basen nimmt ein dreiwerthiges Stickstoffatom die Stelle einer CH-gruppe des entsprechenden Kohlenwasserstoffs ein. Zu diesen beiden Basen stehen nun nachweislich verschiedene Alkaloide in naher Beziehung: Das von KÖNIGS zuerst (Ber. 1879, pag. 358) synthetisch dargestellte Chinolin ist seit langer Zeit bekannt als Produkt der trockenen Destillation von Cinchonin mit Alkalien. Auch aus Strychnin und verschiedenen anderen Alkaloiden scheinen bei derselben Operation Chinolin oder Homologe desselben zu entstehen. Die durch Oxydation des Nicotins entstehende Nicotinsäure ist eine Pyridinmonocarbonsäure (HUBER, Ber. 1870, pag. 849; LAIBLIN, Ber. 1877, pag. 2136); sie liefert bei der Destillation mit Kalk Pyridin. Das Piperidin $C_5H_{11}N$, ein Spaltungsprodukt des Piperins, giebt bei der Oxydation Pyridin, so dass es bereits als einfaches Wasserstoffadditionsprodukt des Pyridins angesprochen wurde (KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 2341). Auch die Opiumalkaloide sind mit dem Pyridin

in Zusammenhang gebracht. Das Cotarnin, ein Spaltungsprodukt des Narcotins, liefert bei der Oxydation die Apophyllensäure, und diese hat sich als der saure Methyläther einer Pyridindicarbonsäure, nämlich derselben »Cinchomeronsäure«, welche auch aus Cinchonin erhalten wurde, zu erkennen gegeben (v. GERICHTEN, Ber. 1880, pag. 1635). So sind also Pyridin und Chinolin als die Grundlage einer Reihe der wichtigsten Alkaloide erkannt worden, und es ist wahrscheinlich, dass sich auch viele andere von jenen beiden Basen ableiten. So wie die Ermittlung der Constitution des Benzols zum Aufbau zahlloser complicirter »aromatischer Substanzen« führte, so wird jene Erkenntniss voraussichtlich die Grundlage für die künstliche Nachbildung von Alkaloiden werden, d. h. für ihren Aufbau aus Bruchstücken, die ihrerseits zum Theil als nähere Derivate des Pyridins und Chinolins sich werden gewinnen lassen. Der letzte Theil solcher Aufgabe ist zum ersten Male gelöst worden durch die von LADENBURG ausgeführte Synthese des Atropins aus seinen Spaltungsprodukten, dem Tropin und der Tropasäure. Nachdem auch die vollständige Synthese der Tropasäure gelungen ist, bleibt nur noch diejenige des bereits als eine dem Neurin nahestehende Base erkannten Tropins übrig, um den künstlichen Aufbau des Atropins zu vollenden (LADENBURG, Ber. 1879, pag. 941; 1880, pag. 104, 2041; Ann. 206, pag. 278). Schon jetzt hat die Synthese des Atropins zu derjenigen einer Reihe ihm ähnlicher, aber in der Natur nicht vorkommender Basen geführt, deren physiologische Wirkung auch eine praktische Verwendung als Arzneimittel in Aussicht stellt.

Endlich scheint für die Ermittelung der Constitution von Alkaloiden die durch Hitze bewirkte eigenthümliche Spaltung der Ammoniumbasen von Bedeutung zu werden, welche HOFMANN (Ann. 78, pag. 263) im Wesentlichen schon vor langer Zeit kennen gelehrt hat. Es entstehen bei jener Spaltung tertiäre Basen neben einem Olefin und Wasser, oder statt der letzteren beiden, falls das austretende Alkoholradical Methyl war, der Alkohol. Wird nun eine Ammoniumbase erhitzt, welche verschiedene Alkoholradicale und unter ihnen die Methylgruppe enthält, so treten die Methylgruppen stets in die tertiäre Base über, während sich eine der andern Gruppen in der Form eines Kohlenwasserstoffes loslöst. Nur wenn in der Ammoniumbase neben einer aromatischen Gruppe ausschliesslich Methylgruppen enthalten sind, geht erstere unter Abspaltung von Methylgruppen in die tertiäre Base über. Bei Anwendung dieser Reaction auf Pflanzenbasen fand HOFMANN neuerdings, dass die aus Piperidin durch erschöpfende Behandlung mit Mehyljodid erhaltene Ammoniumbase beim Erhitzen sich wesentlich in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 spaltet, während aus Coniin auf demselben Wege neben Trimethylamin ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14} erhalten wird. (Ber. 1881, pag. 494, 659, 705).

Es wird sich für eine Synthese der betreffenden Alkaloide darum handeln, solche Kohlenwasserstoffe nach Ermittlung ihrer Constitution auch auf anderm Wege darzustellen und durch Ammoniakzufuhr von ihnen zu den Basen selbst zu gelangen.

Chemisches Verhalten. Die Alkaloide, als secundäre oder tertiäre Ammoniakbasen, vereinigen sich mit Säuren in derselben Weise wie Ammoniak, d. h. durch blosse Addition, ohne Eliminirung von Wasser. Mit Kohlensäure bilden die meisten keine Salze und werden aus ihren Salzlösungen durch kohlensaure Alkalien als freie Alkaloide gefällt. Immerhin pflegen sich diese in kohlensäurehaltigem Wasser leichter als in reinem zu lösen, und in einigen wenigen

Fällen (Chinin, Veratrin) scheiden sich aus solchen Lösungen beim Abdunsten der Kohlensäure kohlensaure Alkaloidsalze ab. (LANGLOIS, Ann. 100, pag. 374.)

Einige Alkaloide wie das Chinin und Cinchonin sind zweisäurig; sie bilden mit Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure je zwei Salze, von denen das säurereichere stets das leichter lösliche ist. Ausserdem sind einige übersaure Salze bekannt.

Unlösliche oder sehr schwer lösliche Niederschläge geben die Salze fast aller Alkaloide mit Gerbsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure, Metawolframsäure oder Phosphorwolframsäure, sowie durch ein Gemenge von Antimonpentachlorid mit Phosphorsäure.

Viele Alkaloide werden auch durch Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid noch aus verdünnten Lösungen gefällt. Die Doppelsalze mit Gold- und namentlich mit Platinchlorid empfehlen sich sehr häufig durch ihre Krystallisationsfähigkeit und constante Zusammensetzung für die Reindarstellung, die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung der Alkaloide.

Bei Einwirkung von Chlor auf Alkaloide entstehen gewöhnlich keine einfachen Substitutionsprodukte, sondern verschiedene, gewöhnlich harzartige Substanzen. Brom wirkt vorwiegend substituirend. Durch Behandlung der Bromsubstitutionsprodukte mit Silberoxyd oder alkoholischer Kalilauge lassen sich oft Oxyalkaloide erhalten. (STRECKER, Ann. 123, pag. 379. A. KOPP. Arch. Pharm. [3] 9, pag. 34.) Jod bildet beim Zusammenreiben mit den Alkaloiden und Wasser, oder beim Fällen der salzsauren oder jodwasserstoffsauren Alkaloide mit Jod-Jodkaliumlösung Verbindungen, welche als Additionsprodukte von Jod und dem jodwasserstoffsauren Salz zu betrachten sind (JÖRGENSEN, Chem. Centralbl. 1869, pag. 730; 1871, pag. 364, 665.) z. B. Morphintetrajodid = $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ \cdot J_3$, Atropintrijodid = $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HJ \cdot J_2$. Dieselben sind meistens aus Alkohol krystallisirbar und wegen ihrer optischen Eigenschaften bemerkenswerth.

Sulfurete und Polysulfurete der Alkalimetalle geben mit den Salzen vieler Alkaloide Niederschläge, welche als die entsprechenden Schwefelverbindungen dieser Alkaloide bezeichnet, aber noch nicht näher untersucht sind. (PALM, Russ. Zeitschr. Pharm. 2, pag. 337, 361, 385). Werden die Alkaloide in alkoholischer Lösung mit gelbem Schwefelammonium versetzt oder an der Luft mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entstehen theilweise krystallisirbare, aber meistens höchst unbeständige Verbindungen, von denen die Strychninverbindung, aus 2 Mol. Alkaloid und der Gruppe H_2S_6 bestehend, sich durch Beständigkeit auszeichnet. (HOFMANN, Ber. 1868, pag. 81; 1877, pag. 1087. SCHMIDT, Ber. 1874, pag. 1525; 1875, pag. 1267; 1877, pag. 1288.)

Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, namentlich Salzsäure erleiden viele Alkaloide eine Spaltung, bei welcher das stickstoffhaltige Spaltungsprodukt seinerseits wieder basische Eigenschaften besitzt. Das Solanin, welches als ein Glycosid-Alkaloid bezeichnet werden kann, liefert Solanidin und Traubenzucker, aus dem Cocaïn entsteht neben Ecgonin, Benzoesäure und Methylalkohol, Atropin und Hyoscyamin zerfallen in Tropin und Tropasäure.

Die Behandlung der Alkaloide mit concentrirter oder wenig verdünnter Salpetersäure führt in den meisten Fällen zu complicirten Zersetzungen, bei welchen gefärbte, harzartige Produkte entstehen. (ANDERSON, Ann. 75, pag. 80). Einfache basische Nitroderivate wurden indess z. B. aus Codeïn, Papaverin, Cryptopin und Harmalin erhalten.

In einigen Fällen lassen sich durch verdünnte Salpetersäure auch wohl-

charakterisirte Oxydationsprodukte gewinnen, wie aus Cinchonin die Cinchoninsäure und Cinchomeronsäure, aus Narcotin Opiansäure und Hemipinsäure, aus Nicotin die Nicotinsäure.

Günstiger verläuft im Allgemeinen die Oxydation der Alkaloide durch übermangansaures Kalium.

Beim Kochen verschiedener Alkaloidsulfate mit salpetrigsaurem Kalium in wässriger Lösung entwickelt sich Stickstoff, und es entstehen die von SCHÜTZENBERGER als Oxychinin, Oxystrychnin u. s. w. bezeichneten Basen. (Ann. 108, pag. 350). —

Gegen concentrirte Schwefelsäure sind einige Alkaloide, wie Strychnin, sehr widerstandsfähig; andre, wie das Chinin, bilden mit rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren. Die meisten werden wenigstens in der Wärme leicht zerstört. Viele geben mit concentrirter, reiner oder mit Oxydationsmitteln versetzter Schwefelsäure charakteristische, für die Diagnose der Alkaloide wichtige Färbungen. Ueber die chemische Natur der entstehenden Farbstoffe ist nichts bekannt.

Mit Alkalien der trocknen Destillation unterworfen liefern die festen Alkaloide flüchtige Basen, wie Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin, und häufig solche, welche der Pyridin- und Chinolinreihe angehören. Dieselben Basen werden oft auch schon durch Erhitzen der Alkaloide mit Wasser auf 250° erhalten. (REYNOSO, Ann. 133, pag. 98). —

Durch direktes Sonnenlicht erleiden die Lösungen vieler Alkaloide eine allmähliche Zersetzung. (FLÜCKIGER, Pharm. J. Trans. [3] 8, pag. 885.)

Gerichtlich chemischer Nachweis. Da viele Alkaloide zu den heftigst wirkenden Giften gehören, so stellt sich der gerichtlichen Chemie häufig die Aufgabe, dieselben in den verschiedenartigsten Gemengen, namentlich in Speiseresten, im Harn, Mageninhalt und in Leichentheilen nachzuweisen. Die meisten der zugänglicheren Alkaloide vermag man an ihren Eigenschaften, ihrer physiologischen Wirkung und namentlich an gewissen Fällungs- und Färbungsreactionen mit Sicherheit zu erkennen, sobald sie in reiner Form, wenn auch nur in geringer Menge vorliegen. Um sie aber aus Gemengen der genannten Art in genügend reinem Zustande zu isoliren, sind oft sehr umständliche Operationen erforderlich, — namentlich dann, wenn man nicht nur nach einem einzelnen, bestimmten Alkaloid zu suchen, sondern auf alle möglichen Rücksicht zu nehmen hat. Der Umstand, dass manche Alkaloide leicht Zersetzungen erleiden, darf natürlich bei der Wahl der Isolirungsmethode nicht ausser Acht gelassen werden. Da alle Alkaloide mit überschüssig vorhandenen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, in Wasser und Weingeist lösliche Salze bilden, so ist es leicht, sich aus jedem Untersuchungsobject einen Auszug zu bereiten, welcher alle etwa darin enthaltenen Alkaloide enthält. Es liegt der Gedanke nahe, zur Isolirung oder wenigstens zur Anhäufung der letzteren sich der z. Th. schon genannten Fällungsmittel, wie Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, zu bedienen.

Da indess durch diese Fällungsmittel auch andre Stoffe niedergeschlagen werden, da andrerseits die gefällten Alkaloidverbindungen grossentheils nicht ganz unlöslich, sondern nur in verschiedenem Grade schwerlöslich sind und es endlich oft nicht möglich ist, aus der gefällten Verbindung auch nur die Hauptmenge des betreffenden Alkaloids unzersetzt wieder abzuscheiden, so haben solche Fällungsmittel für die Abscheidung der Alkaloide im Allgemeinen keine grosse Bedeutung erlangt. Die dafür gebräuchlicheren Methoden bestehen vielmehr wesentlich in der successiven Anwendung verschiedener Lösungsmittel. Als ein günstiger Umstand kommt hierbei in Betracht, dass die freien Alkaloide im Allgemeinen, um gelöst zu werden, andrer Flüssigkeiten bedürfen, als ihre Salze. Während die letzteren sich namentlich in Wasser leicht lösen, dagegen in Amylalkohol, Chloroform, Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, zeigen die freien Alkaloide gerade das umgekehrte Verhalten. Wenn man nun alternirend durch Zusatz von

Säure zum Untersuchungsobject die etwa vorhandenen Alkaloide in Salze verwandelt und sie dann z. B. durch Ammoniak wieder frei macht, so kann man nach jedesmaligem Wechsel durch die betreffende nicht lösende Flüssigkeit die in ihr löslichen Verunreinigungen entfernen, bevor man nach dem nächsten Wechsel der Reaction die Alkaloide selbst in diese Flüssigkeit überführt. Da ferner die genannten Lösungsmittel der freien Alkaloide mit Wasser nicht mischbar sind, so ist man nicht darauf angewiesen, vor der Anwendung eines neuen Lösungsmittels das bisherige durch Abdampfen zu entfernen und damit manche Alkaloide der Gefahr einer Veränderung auszusetzen, sondern man kann die Entfernung der Verunreinigungen und nach dem Reactionswechsel die Ueberführung der Alkaloide aus einem Lösungsmittel in das andre durch blosses Schütteln mit den betreffenden Flüssigkeiten bewirken.

Von den bekannteren, wesentlich auf diesem Princip beruhenden Isolirungsmethoden kann hier nur der allgemeine Gang kurz angegeben und im Uebrigen auf specielle Anleitungen verwiesen werden. (Besonders: OTTO »Anleitung zur Ausmittlung der Gifte« und DRAGENDORBF »Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften«).

Die älteste Methode, welche die successive Anwendung verschiedener Lösungsmittel benutzt, ist die von STAS angegebene (Ann. 84, pag. 379). Sie wurde von OTTO in einigen wesentlichen Punkten verbessert (Ann. 100, pag. 44). Diese Methode von STAS-OTTO besteht in folgender Reihenfolge einzelner Operationen: Bereitung eines weingeistigen Auszugs unter Zusatz von Weinsäure bis zur deutlich sauren Reaction. Verdampfen des Weingeistes aus dem filtrirten Auszug bei sehr gelinder Wärme. Trennung der nunmehr wässrigen Flüssigkeit von ausgeschiedenem Fett und harzigen Stoffen. Eindampfen derselben zur Extract-Consistenz. Allmähliches Vermischen des Rückstandes mit soviel absolutem Alkohol, dass das dadurch Abscheidbare möglichst vollständig gefällt wird. Verdunsten der klaren Lösung. Aufnehmen des Rückstands in wenig Wasser und wiederholtes Ausschütteln der wässrigen, schwach sauren (eventuell durch Natronlauge fast neutralisirten) Flüssigkeit mit reinem Aether.

Der Aether löst färbende Verunreinigungen, ausserdem aber einen Theil des etwa vorhandenen Colchicins und Veratrins, etwas Atropinsalz und von nicht alkaloidischen, aber bei derartigen Untersuchungen ebenfalls zu berücksichtigenden Stoffen: Digitalin, Pikrotoxin und einen kleinen Theil des Cantharidins. Die ätherische Lösung wird daher verdunstet, worauf dem Rückstand durch heisses Wasser die genannten Stoffe entzogen und entweder schon jetzt, oder nach dem nochmaligen Eindampfen der mit kohlensaurem Calcium neutralisirten Lösung durch Ausziehen mit Aether rein genug gewonnen werden können, um an ihren Eigenschaften und speciellen Reactionen erkannt zu werden.

Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit, in der die meisten Alkaloide zu suchen sind, wird durch Erwärmen von Aether befreit und mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht. Bei wiederholtem Schütteln mit Aether gehen nun fast alle Alkaloide in diesen über. Von den wichtigeren bleibt nur das Morphin (ausserdem Narceïn, Curarin sowie Cantharidin) in der wässrigen, alkalischen Flüssigkeit.

Wird letztere mit überschüssigem Salmiak versetzt und sofort mit warmem Amylalkohol ausgeschüttelt, so nimmt dieser fast nur das Morphin auf. Dasselbe bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück und kann nöthigenfalls weiter gereinigt werden.

Die ätherische Lösung aller übrigen Alkaloide wird verdunstet. Ob der Rückstand überhaupt Alkaloide enthält, ergiebt sich aus der Prüfung eines Theils desselben mit den allgemeinen Fällungsmitteln. Nicotin und Coniin werden durch den Geruch und ihre ölige Consistenz angezeigt. Sind diese flüchtigen Alkaloide vorhanden, so werden sie der Gesammtmenge der ätherischen Lösung durch schwefelsäurehaltiges Wasser entzogen, nach dem Uebersättigen mit concentrirter Natronlauge nochmals in Aether aufgenommen und bleiben dann bei vorsichtigem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung in hinreichend reiner Form zurück, um an ihren sehr charakteristischen Eigenschaften und Reactionen erkannt zu werden.

Ist das zurückbleibende Alkaloid fest, so wird es in einigen Tropfen Alkohol gelöst, um bei freiwilliger Verdunstung des letzteren womöglich Krystalle zu geben. Bedarf es weiterer Reinigung, so behandelt man es mit schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kalium, verdunstet im Vacuum und zieht mit absolutem Alkohol aus. Auf das so erhaltene Alkaloid oder Alkaloidgemenge wendet man schliesslich die für die einzelnen Alkaloide

bekannten Reactionen an, für deren Auswahl und Reihenfolge die im jeweiligen Falle nahegelegten Vermuthungen massgebend sein müssen.

Diese STAS-OTTO'sche Methode hat den meisten später vorgeschlagenen als Grundlage gedient, Bezüglich der Mängel, welche ihrer ganz allgemeinen Anwendbarkeit entgegenstehen, ist namentlich darauf hingewiesen worden, dass nicht alle Alkaloide in Aether leicht löslich sind. Auch der Umstand, dass der Aether in erheblicher Menge vom Wasser und umgekehrt das Wasser vom Aether aufgenommen wird, ist als ein für die Ausschüttlungsoperationen ungünstiger zu bezeichnen.

Andere gebräuchliche Isolirungsmethoden unterscheiden sich von der beschriebenen wesentlich durch die Wahl andrer Lösungsmittel für die freien Alkaloide.

Die Methode von ERDMANN und USLAR (Ann. 120, pag. 121, 360) verwendet den Amylalkohol. Das Untersuchungsobject wird in geeigneter Weise mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Ammoniak stark alkalisch gemacht, dann unter Zusatz von Quarzsand zur Trockne verdunstet, der gepulverte Rückstand mit Amylalkohol ausgekocht und auf die amylalkoholische Lösung das im Princip bereits beschriebene alternirende Ausschüttlungsverfahren angewandt, indem man abwechselnd mit salzsäurehaltigem Wasser schüttelt, die saure Flüssigkeit durch Amylalkohol reinigt und sie dann mit Ammoniak übersättigt, um nunmehr das Alkaloid in Amylalkohol überzuführen. Dieses bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels oft in sehr reinem Zustande zurück.

DRAGENDORFF empfiehlt, das Eintrocknen des ersten Auszugs mit Quarzsand zu unterlassen, damit etwa vorhandene flüchtige Alkaloide nicht verloren gehen; indess ist grade für diese die Anwendung des Amylalkohols wegen seines hohen Siedepunktes und selbst wegen seines starken Geruchs ohnehin nicht zu empfehlen. Auch vom Amylalkohol werden übrigens weder alle Alkaloide mit gleicher Leichtigkeit aufgenommen, noch an saures Wasser mit gleicher Leichtigkeit wieder abgegeben.

In sehr ausführlicher Weise ist der Uebergang verschiedener Alkaloide (und einiger andrer Pflanzenstoffe) in verschiedene Lösungsmittel von DRAGENDORFF untersucht und das Resultat für die Ausbildung einer Isolirungsmethode verwendet worden, welcher die successive Anwendung mehrerer Lösungsmittel für die alternirenden Ausschüttlungen eigenthümlich ist, und welche auf die Möglichkeit gleichzeitigen Vorkommens der verschiedensten Alkaloide Rücksicht nimmt.

Methode von DRAGENDORFF. (D. Gerichtlich-chemische Ermittl. von Giften II. Aufl. 1876. pag. 141—154). Man zieht das Object wiederholt bei 40—50° mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. (Wenn auf sehr leicht zersetzliche Alkaloide, wie Solanin, Colchicin, Thebaïn Rücksicht zu nehmen ist, zieht man gewöhnliche Temperatur und Essigsäure vor.) Die Auszüge werden, eventuell nach Zusatz von gebrannter Magnesia bis zu nur noch schwach aber deutlich saurer Reaction, zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft, der Rückstand mit dem 3—4 fachen Volumen Alkohol 24 Stunden lang bei etwa 30° digerirt, die völlig erkaltete Flüssigkeit vom Ungelösten abfiltrirt und letzteres mit Weingeist gewaschen.

Von der weingeistigen Flüssigkeit wird der Alkohol abdestillirt, der saure, wässerige Rückstand nach eventuellem Wasserzusatz filtrirt und wiederholt mit frisch rectificirtem Petroleumäther (Siedep. 35—80°) ausgeschüttelt. Derselbe entfernt Fette und andere Verunreinigungeu, während von Alkaloiden nur Piperin z. Th. aufgenommen wird.

Es folgt nun mehrmalige Ausschüttlung mit Benzol. Von diesem werden, wenn auch meistens nicht vollständig, Colchicin, Digitalin und Spuren von Veratrin, Delphinin, Physostigmin und Berberin aufgenommen (neben Caffeïn, Cubebin, Cantharidin, Colocyntin u. A.)

Darauf wird das Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Chloroform fortgesetzt. In dieses gehen vorzugsweise über: Narceïn, Papaverin, Cinchonin, Jervin, neben Spuren von Brucin, Narcotin, Physostigmin, Veratrin, Delphinin und kleinere Reste der wesentlich schon in das Benzol übergegangenen Substanzen.

Nachdem durch Schütteln mit Petroleumäther das Chloroform vollständig entfernt ist, wird nunmehr die bisher saure wässerige Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und zunächst wieder mit Petroleumäther behandelt. Dieser nimmt sehr leicht und vollständig Coniin und Nicotin auf, dagegen nur sehr kleine Mengen von einigen festen Alkaloiden (Strychnin, Brucin, Chinin.)

Durch weiteres Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Benzol werden dann von wichtigeren Alkaloiden in dieses übergeführt: Strychnin, Brucin, Chinin, Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Delphinin, Veratrin, Codeïn, Thebaïn und Narcotin.

Chloroform nimmt dann ausser den Resten von Papaverin und Cinchonin das Narceïn und geringe Mengen Morphin auf, Amylalkohol darauf das Morphin, Solanin und einen Rest des Narceïns, worauf endlich die ammoniakalisch wässerige Lösung mit Glaspulver eingetrocknet und durch Chloroform aus dem zerriebenen Rückstand etwaiges Curarin ausgezogen wird.

Die sehr ausführlich ausgearbeitete Methode ist natürlich mancher Abkürzung fähig, wenn nur auf bestimmte Alkaloide Rücksicht zu nehmen ist. Ueber andere Isolirungsmethoden vergl.: SONNENSCHEIN, Ann. 104, pag. 45. A. HUSEMANN, Handb. der Toxikologie v. TH. und A. HUSEMANN, pag. 202; SELMI, Ber. 1874, pag. 80. Ders., Gazza chim. ital. 1876, pag. 153; RENNARD, Zeitschr. anal. Ch. 16, pag. 139; E. HEINTZ, Ebend. 17, pag. 166.

Von besonderen Operationen, welche wenigstens in gewissen Fällen bei der Abscheidung der Alkaloide aus organischen Gemengen benutzt werden können, ist die Dialyse zu erwähnen (GRAHAM, Ann. 121, pag. 63; GRANDEAU, Compt. rend. 58, pag. 1048. REVÉIL, Ebend. 60, pag. 453. MACHATTIE, Chem. news, 10, pag. 183) sowie die Aufnahme der Alkaloide aus ihren Lösungen durch Thierkohle, welcher sie durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen werden. (GRAHAM u. HOFMANN, Ann. 83, pag. 39).

Die verschiedenen Fällungsmittel für Alkaloide haben, wie erwähnt, für den allgemeinen Gang zur Abscheidung der letzteren keine grosse Bedeutung erlangt. Werthvoll sind sie indess für die Nachweisung, ob in den schliesslich auf einzelne Alkaloide zu prüfenden Objekten solche überhaupt vorhanden sind oder nicht. Sie sind ferner wegen der verschiedenen Färbung, der verschiedenen krystallinischen Form und der verschiedenen Färbungsreactionen der Niederschläge, sowie wegen des Umstandes, dass durch manche solcher Fällungsmittel nur bestimmte Alkaloide niedergeschlagen werden, vielfach verwendbar für die Unterscheidung der einzelnen Alkaloide. Auch für die Reindarstellung mancher nicht leicht zersetzbarer Alkaloide können sie wenigstens in solchen Fällen zur Anwendung kommen, wo diese Alkaloide in genügender Quantität vorliegen, um aus den Niederschlägen mit Sicherheit wiedergewonnen werden zu können.

Gerbsäure giebt, wie schon BERZELIUS, DUBLANC u. A. beobachteten, mit den neutralen oder schwach sauren Lösungen fast aller Alkaloide farblose oder gelbliche, übrigens wenig charakteristische Niederschläge. Aus diesen sind zuerst von HENRY (Journ. de Pharm. 21, pag 222) die freien Alkaloide durch Eintrocknen mit Kalk und Ausziehen mit Alkohol wiedergewonnen worden. Zweckmässiger wird anstatt des Kalks frisch gefälltes Bleihydroxyd angewandt.

Phosphormolybdänsäure, zuerst von DE VRIJ empfohlen (Journ. de Pharm. 26, pag. 219), dann besonders von SONNENSCHEIN (Ann. 104, pag. 45), auf ihre Anwendbarkeit untersucht, fällt alle Alkaloide (sowie Ammoniak und alle Ammoniakbasen) aus ihren sauren Lösungen, und zwar meistens noch bei ausserordentlich grosser Verdünnung. Die gelblichen, pulverigen oder flockigen Niederschläge sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und kalten verdünnten Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure. Sie sind zu manchen Farbenreactionen der Alkaloide direkt verwendbar. Schon durch Digestion mit den alkalischen Erden oder deren Carbonaten werden sie unter Abscheidung des Alkaloids zersetzt. Durch Erhitzen mit Barytwasser kann man also die flüchtigen Alkaloide, durch Eindampfen des mit Kohlensäure behandelten Rückstands und Ausziehen mit Alkohol die festen Alkaloide daraus wiedergewinnen soweit es deren Beständigkeit gestattet.

Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure (SCHEIBLER, Journ. pr. Ch. 80 pag. 211), stehen an Werth dem vorigen Reagens nach. Silicowolframsäure, (S. GODEFROY Ber. 1876, pag. 1792). Phosphorantimonsäure, durch Eintröpfeln von Antimonpentachlorid in wässrige Phosphorsäure dargestellt, giebt mit einigen Alkaloiden noch bei sehr grosser, mit anderen nur bei mässiger Verdünnung weisse, flockige Niederschläge. (J. SCHULZE, Ann. 109, pag. 177.) Kaliumquecksilberjodid giebt mit den salzsauren oder schwefelsauren Salzen der meisten Alkaloide weisse oder gelbliche, theils amorphe, theils krystallinische oder allmählich krystallinisch werdende Niederschläge. Das Reagens wurde zuerst v. PLANTA angewandt, von MAYER (Viertelj. f. Pharm. 13, pag. 43) und von BAUER (Arch. Pharm. (3) 5, pag. 214, 289)

auf seine Empfindlichkeit gegen verschiedene Alkaloide geprüft. Werden die Niederschläge mit Zinnchlorür und etwas Kalilauge zusammengerieben, so lässt sich das betreffende Alkaloid durch Aether, Chloroform oder nach Zusatz von kohlensaurem Natrium durch Alkohol ausziehen. (MAYER, Ann. 133, pag. 236), für die Abscheidung aus complicirten Gemengen ist indess das Reagens wegen der beeinträchtigenden Wirkung vieler anderer Stoffe nicht geeignet. (DRAGENDORFF.) Lösung von Quecksilberjodür in Jodkalium. (S. VALSER. Zeitschr. anal. Ch. 2, pag. 79.)

Kaliumwismuthjodid (DRAGENDORFF, Russ. Zeitschr. Pharm. 5, pag. 82) fällt aus schwefelsäurehaltiger Lösung die meisten Alkaloide noch bei sehr grosser Verdünnung. Seine Empfindlichkeit übertrifft häufig noch diejenige der Phosphormolybdänsäure. Kaliumcadmiumjodid (MARMÉ, Compt. rend. 63, pag. 843), giebt in schwefelsäurehaltigen Lösungen zuerst flockige, farblose, z. Th. bald krystallinisch werdende Niederschläge, unlöslich in Aether, löslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels und in Alkohol. Sie erleiden, wie die mittelst der drei vorhergehenden Reagentien erzeugten Fällungen eine allmähliche Zersetzung.

Kaliumplatincyanür im Ueberschuss den möglichst wenig sauren Lösungen zugesetzt, giebt mit verschiedenen Alkaloiden Niederschläge, die zum Theil bald krystallinisch werden. (SCHWARZENBACH, Viertelj. Pharm. 6, pag. 422. DELFS, Zeitschr. anal. Ch. 3, pag. 152.)

Platinchlorid. Die von DRAGENDORFF vergleichend untersuchten Niederschläge sind z. Th. krystallinisch, meistens leicht rein zu erhalten, ziemlich beständig, von constanter Zusammensetzung und können, da sie beim Glühen Platin hinterlassen, zur Identitätsbestimmung mancher Alkaloide auf quantitativem Wege Verwendung finden.

Goldchlorid, Iridiumchlorid, Palladiumchlorid und Palladiumchlorür (v. PLANTA) sind wegen der z. Th. schwerlöslichen, oft krystallinischen Doppelsalze, die sie mit Alkaloiden bilden, ebenfalls für die Erkennung der letzteren herangezogen worden. Die Fällungen, welche Antimonchlorür und Eisenchlorid in den salzsauren Lösungen mancher Alkaloide hervor gerufen, wurden von GODEFFROY untersucht. (Arch. Pharm. (3) 9, pag. 147.)

Nitroprussidnatrium wurde von HORSLEY zur Charakterisirung einiger dadurch fällbarer Alkaloide benutzt. (Chem. News 5, pag. 355.)

Pikrinsäure (HAGER, Pharm. Centralh. 1869, pag. 131) giebt mit den meisten Alkaloiden in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen gelbe Niederschläge von theilweise charakteristischen mikroskopischen Formen.

Jod-Jodkaliumlösung oder Jodtinctur liefert mit wässrigen Lösungen von Alkaloidsalzen meistens braune, in verdünnter Salzsäure unlösliche Niederschläge, die z. Th. bald krystallinisch werden und für die Erkennung mancher Alkaloide benutzbar sind. (HILGER, »Ueber die Verbindungen des Jods mit Pflanzenalkaloiden.« 1869).

Bei den zur Erkennung der einzelnen Alkaloide dienenden Färbungsreactionen können die verschiedenartigsten Reagentien zur Anwendung kommen. Verhältnissmässig häufig werden concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetersäure- oder eisenoxydhaltige Schwefelsäure, freies Chlor, verschiedene Metallchloride und Oxydationsgemische angewandt.

Von Zusammenstellungen der Fällungs- und Färbungsreactionen sowie andrer unterscheidender Merkmale für grössere oder kleinere Reihen von Alkaloiden sind zu erwähnen: v. PLANTA, »Das Verhalten der Alkaloide gegen Reagentien«, 1846. — TRAPP., Russ. Zeitschr. Pharm. 2, pag. 1. — ERDMANN, Ann. 120, pag. 188. — GUY., Zeitschr. anal. Ch. 1, pag. 90. — VALSER., ebend. 2, pag. 80. — SCHLIENKAMP, ebend. 4, pag. 488. — KLETZINSKY, ebend. 5, pag. 409. — MAURY, ebend. 6, pag. 234. SONNENSCHEIN, Ber. 1870, pag. 633 (Verhalten gegen Ceroxyd und Schwefelsäure). — DRAGENDORFF, Viertelj. Pharm. 21, pag. 120. — STRUVE Zeitschr. anal. Ch. 12, pag. 164. — SCNEIDER, ebend. 12, pag. 218. — BRUNNER, ebend. 13, pag. 72. — BUCKINGHAM, ebend. 13, pag. 234 (Verhalten gegen molybdänsäurehaltige Schwefelsäure). — SELMI, Akten d. Akad. zu Bologna. Ser. 3, Bd. 6. — SMITH, Ber. 1879, pag. 422 (Verhalten gegen schmelzendes Antimonchlorür). — FRAUDE, Ber. 1879, pag. 1558 (Verhalten gegen Ueberchlorsäure). — HOW, Chem. News. 37, pag. 244 (Verhalten gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid).

Ueber die mikroskopische Untersuchung der ausgeschiedenen Alkaloide oder ihrer Derivate als Hülfsmittel für ihre Diagnose vergl. ANDERSON, Chem. Centralbl. 1848, pag. 591.

— HELWIG, »Das Mikroskop in der Toxikologie« 1865. — ERHARD, N. Jahrb. Pharm. 25, pag. 129, 193, 283; 26, pag. 9, 129. Ueber die Mikrosublimation: HELWIG, Zeitschr. anal. Ch. 3, pag. 43. — GUY, Pharm. J. and Trans. (5) 8, pag. 718; 9, pag. 10, 58, 106, 195, 370. — WADDINGTON, ebend. 9, pag. 266, 409. — STODDART, ebend. 9, pag. 173. — BRADY, ebend. 9, pag. 234. — ELLWOOD, ebend. 10, pag. 152. — SEDGWICK, Brit. Rev. 81, pag. 262. — BLYTH. Ber. 1878, pag. 996.

Bei manchen Farbenreactionen kann die Subjectivität der Beurtheilung durch Beobachtung des Absorptionsspectrums vermindert werden. (MEYER, Arch. Pharm. (3) 13, pag. 413. — POEHL, Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, pag. 353, 385, 417, 449. —) Seltener wird man bei gerichtlich chemischen Untersuchungen aus der Beobachtung des Rotationsvermögens Nutzen ziehen können. (POEHL a. a. O.)

Sehr wichtig für die Identificirung mancher Alkaloide ist die Beobachtung ihrer physiologischen Wirkung. Vergl. KÖHLER, Arch. Pharm. 202, pag. 244. TH. HUSEMANN, Ebend. 211, pag. 193.

Für die quantitative Bestimmung der Alkaloide in gerichtlichen Fällen bietet sich im Allgemeinen kein andrer Weg, als die Reindarstellung und Wägung derselben, oder eventuell solcher Verbindungen derselben, deren constante Zusammensetzung bekannt ist. Wegen der unvermeidlichen Verluste ist selbst in dem seltenen Fall, dass die Quantität des Alkaloids überhaupt den Versuch solcher Bestimmung zulässt, der Grad ihrer Genauigkeit ein sehr mangelhafter. Freilich kann für die Zwecke der Untersuchung oft schon die Bestimmung einer Minimalgrenze von grosser Bedeutung sein. Zur Bestimmung einzelner, gebräuchlicherer Alkaloide in Rohstoffen für Zwecke der Fabrikation oder der arzeneilichen Verwendung sind zahlreiche besondre Isolirungsmethoden angegeben. Vergl. besonders: DRAGENDORFF, »Chem. Werthbestimmung einiger stark wirkender Droguen«, 1874. — LÖSCH, Chem. Centralbl. 1879, pag. 812, 826.

Eine volumetrische Bestimmung der Alkaloide mittelst Kaliumquecksilberjodid ist von J. MAYER vorgeschlagen. (Zeitschr. anal. Ch. 2, pag. 225.)

Die einzelnen Alkaloide sollen im Nachfolgenden nach den sie liefernden Pflanzenfamilien geordnet behandelt werden.

Fungi.

Muscarin*). — $C_5H_{15}NO_3$.

Giftiges Alkaloid des Fliegenpilzes. (*Agaricus muscarius* L. *Amanita muscaria* PERS.) Von SCHMIEDEBERG und KOPPE (1) 1870 daraus isolirt.

Darstellung. Die vorsichtig getrockneten Pilze werden gepulvert und mit starkem Weingeist ausgezogen. Den Verdunstungsrückstand des Auszugs nimmt man in Wasser auf, entfernt durch Filtriren das Fett und fällt mit Bleiessig und Ammoniak. Die durch Schwefelsäure entbleite Flüssigkeit wird mit Kaliumquecksilberjodid gefällt und der Niederschlag nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure abfiltrirt. Da die Fällung auch bei Vermeidung eines Ueberschusses an Jodkalium nur unvollständig ist, muss die abfiltrirte Flüssigkeit mit Barytwasser alkalisch gemacht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, aus dem Filtrat das Jod durch Bleiessig, das Blei durch Schwefelsäure entfernt und die Flüssigkeit nochmals mit Kaliumquecksilberjodid gefällt werden. Diese Operationen sind nochmals zu wiederholen. Schliesslich werden die vereinigten Fällungen mit Baryumhydroxyd gemischt, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Zum Filtrat fügt man überschüssiges schwefelsaures Silber und säuert mit Schwefelsäure an. Die nunmehr abfiltrirte schwefelsaures Silber und sehwefelsaures Muscarin enthaltende Flüssigkeit wird mit überschüssigem Baryumhydroxyd versetzt, das Filtrat genau mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Filtriren verdunstet, wobei das schwefelsaure Muscarin als eine zunächst syrupartige, dann krystallinisch erstarrende, sehr hygroskopische Masse zurückbleibt. Durch Zersetzung desselben mit Baryumhydroxyd wird daraus das freie Muscarin erhalten (1).

Eigenschaften. Farbloser, geruch- und geschmackloser Syrup, über Schwefelsäure langsam krystallinisch werdend, aber an der Luft wieder zerfliessend. Wenig löslich in Chloroform, gar nicht in Aether.

*) 1) SCHMIEDEBERG und KOPPE, Viertelj. f. Pharm, 19, pag. 276. 2) HARNACK, Arch. f. exper Pathol. 4, pag. 168. 3) SCHMIEDEBERG und HARNACK. Chem. Centralbl. 1876, pag. 554.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure geben farblose Lösungen. Durch Pikrinsäure, Jod- Jodkalium, dichromsaures Kalium, Platinchlorid werden die Salzlösungen des Muscarins nicht gefällt. Bromwasser erzeugt einen gelben, bald verschwindenden Niederschlag. Gerbsäure fällt nur bei grosser Concentration. Quecksilberchlorid giebt nach längerer Zeit grosse, glänzende Krystalle. Goldchlorid fällt einen feinkörnigen, Phosphormolybdänsäure einen flockigen Niederschlag. Der durch Kaliumquecksilberjodid erzeugte gelbe, allmählig krystallinisch werdende Niederschlag ist ziemlich leicht löslich in Weingeist, sehr leicht in Jodkalium. Kaliumwismuthjodid giebt eine rothe, ebenfalls krystallinisch werdende Fällung, die in Jodkalium nur wenig löslich ist (1).

Die **Salze** des Muscarins mit Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure sind äusserst leicht löslich und zerfliesslich. Das

Platindoppelsalz, $2(C_5H_{14}NO_2Cl)PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Octaëdern.

Golddoppelsalz: $C_5H_{14}NO_2Cl \cdot AuCl_3$ (2) (3). Beim Erhitzen zersetzt sich das Muscarin unter Bildung von Trimethylamin. Es ist eine Trimethylamin-Ammoniumbase und unterscheidet sich vom Cholin durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom. Künstlich kann es aus dem Cholin (am besten aus dessen Platindoppelsalz) durch Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure erhalten werden (3). SCHMIEDEBERG u. HARNACK glauben danach, seine Zusammensetzung durch die Formel $(CH_3)_3N{<}^{OH}_{CH_2 \cdot CH(OH)_2}$ ausdrücken zu können, welche die nahe Beziehung der Base zu dem Cholin $(CH_3)_3N{<}^{OH}_{CH_2 \cdot CH_2OH}$ hervortreten lässt.

Das Muscarin wird übrigens im Fliegenpilz von Cholin begleitet, welches, bevor man es als solches erkannte (3) von HARNACK als **Amanitin** bezeichnet wurde (2). Zur Trennung des Cholins vom Muscarin lässt sich die geringere Zerfliesslichkeit seines salzsauren Salzes benutzen.

Schon früher wurde der Name **Amanitin** einer aus A. muscaria und aus A. bulbosa BULL. in anscheinend nicht reinem Zustande isolirten Substanz beigelegt. (LETELLIER, Magaz. f. Pharm. 16, pag. 137. Repert. Pharm. 24, pag. 49; 40, pag 157. WIGGERS, Canstatts Jahresber. 1851, pag. 23). Das aus A. bulbosa erhaltene »Amanitin« soll nach einer neueren Angabe (LETELLIER u. SPENEUX, Ann. d'hyg. 1867, pag. 71) ein Glycosid sein. BOUDIER (B. u. HUSEMANN, Die Pilze, pag. 65) nannte eine aus A. bulbosa erhaltene syrupförmige Base **Bulbosin**. Sie ist vielleicht mit dem Muscarin identisch (1). Krystallisirte salzaure Salze und Platindoppelsalze basischer Körper erhielt auch THÖRNER (Ber. 1878, pag. 535) aus *Agaricus atrotomentosus A. bulbosus* u. *A. integer*.

ALMÉN, (Upsala LÄK, Forhandl. 2, pag. 274) isolirte aus Boletus luridus ein durch Phosphormolybdänsäure fällbares, aus Chloroform in langen, feinen Nadeln krystallisirendes Alkaloid.

Mutterkorn-Alkaloide*).

Das Mutterkorn (der parasitische Pilz *Claviceps purpurea* TULASNE) enthält ausser Trimethylamin (1—3) noch feste organische Basen. Zwei derartige Basen wurden 1865 von WENZELL (3) in freilich noch unreinem Zustande dargestellt und als **Ergotin** und **Ecbolin** bezeichnet, nachdem früher der Name Ergotin, wie es z. Th. noch jetzt geschieht, verschiedenen, arzneilich verwendeten Extracten des Mutterkorns beigelegt worden war.

Ergotin und Ecbolin. Darstellung. Der kalt bereitete wässrige Auszug des Mutterkorns wird mit Bleizucker gefällt, das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat stark eingedampft und mit gepulvertem Quecksilberchlorid versetzt, welches nur das **Ecbolin** fällen soll. Aus

*) 1) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 24, pag. 242. 2) BUCHHEIM, Arch. Pharm. 207, pag. 32. 3) WENZELL, Viertelj. Pharm. 14, pag. 18. 4) MANASSEWITZ, Russ. Zeitschr. Pharm. 6, pag. 387. 5) HERMANN, Viertelj. Pharm. 18, pag. 481. 6) GANSER, Arch. Pharm. 194, pag. 195. 7) DRAGENDORFF, Pharm. J. Trans. (3) 6, pag. 1001. 8) DRAGENDORFF u. PODWISSOTZKY, Russ. Zeitschr. Pharm. 16, pag. 129, 161. 9) BLUMBERG, Pharm. J. Trans. (3) 9, pag. 23, 66, 147. 10) TANRET, Compt. rend. 81, pag. 896. 11) Ders. Ebend. 86, pag. 888. 12) Ders. Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 493.

dem Filtrat wird nach Entfernung des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff das Ergotin durch Phosphormolybdänsäure niedergeschlagen, der Niederschlag mit kohlensaurem Baryum und Wasser digerirt und das Filtrat vorsichtig zur Trockne verdunstet. Das Ecbolin gewinnt man aus dem Quecksilberchloridniederschlag durch Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff. Behandeln des salzsauren Ecbolins mit phosphorsaurem Silber, Schütteln des Filtrats mit Kalkmilch, Befreiung des nunmehrigen Filtrats von Kalk durch Kohlensäure und vorsichtiges Verdunsten.

Eigenschaften. Beide Basen wurden nur als amorphe, braune, schwach bitter schmeckende, alkalisch reagirende Substanzen erhalten; leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und Chloroform. Sie besitzen keine besondere physiologische Wirkung (7). Das Mutterkorn wird trotzdem arzneilich verwerthet. Salze amorph.

Reaction. Durch Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Goldchlorid werden beide Basen gefällt, das Ecbolin auch durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid, das Ergotin durch ersteres aus saurer Lösung gar nicht, durch letzteres erst auf Zusatz von Aetherweingeist. Cyankalium fällt nur das Ecbolin. Concentrirte Schwefelsäure löst das Ecbolin mit dunkelrosenrother Farbe.

MANASSEWITZ (4), stellte für das Ergotin (als schwarzbraunes Pulver analysirt) die Formel $C_{50}H_{52}N_2O_3$ auf. Das Ecbolin vermochte er nicht zu gewinnen. Andre fanden dessen Existenz bestätigt (5) (6); doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass Ergotin und Ecbolin im Wesentlichen aus einem und demselben Alkaloid in verschiedenen Graden der Reinheit bestehen (7—9).

Ergotinin. $C_{35}H_{40}N_4O_6$. Krystallisirbares Alkaloid, von TANRET 1875 aus dem Mutterkorn isolirt (10—12).

Darstellung. Mutterkornpulver wird mit 95 % Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit viel Aether ausgeschüttelt, dem das Alkaloid dann durch wässrige Citronensäurelösung wieder entzogen wird. Nachdem die mit Aether gewaschene saure Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Kalium zersetzt ist, nimmt man das Alkaloid wieder in Aether auf, entfärbt mit Thierkohle, destillirt den Aether ab und erhält aus dem schliesslich im Exsiccator verdunstenden Rückstand krystallisirtes Ergotinin, während in der Mutterlauge ein als »unkrystallisirbares Ergotinin« bezeichnetes amorphes Alkaloid, ein Umwandlungsprodukt des ersteren, gelöst bleibt.

Eigenschaften. Lange, farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Seine Lösung in verdünnten Säuren fluorescirt violett. Es ist rechtsdrehend $(\alpha)_D = +334$ bis 336. Säuren oder Alkalien verringern das Drehungsvermögen. Das Ergotinin reagirt nicht alkalisch. Seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Das schwefelsaure und das milchsaure Salz sind krystallisirbar, das salzsaure und bromwasserstoffsaure amorph.

Die alkoholische Lösung des Alkaloids nimmt an der Luft eine grüne, dann braune, die Lösung in verdünnten Säuren eine rothe Färbung an. Mit Essigäther übergossen giebt das Ergotinin auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure eine anfangs orangerothe, durch Violett in Blau übergehende Färbung. Durch Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Bromwasser, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Gold- und Platinchlorid werden seine Lösungen gefällt. Bei der Destillation mit Alkalien liefert das Ergotinin Methylamin.

Unter dem Einfluss von Licht und Wärme geht es sehr leicht in die amorphe Modification über, welche im Allgemeinen leichter löslich ist, nur amorphe Salze bildet und das geringere Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +192$ bis $195°$ zeigt.

Pikrosclerotin hat DRAGENDORFF eine bitter schmeckende, sehr giftige, alkaloidische Substanz aus dem Mutterkorn genannt. (Russ. Zeitschr. Pharm. 16, pag. 609.)

Lycopodiaceae.

Lycopodin, $C_{32}H_{52}N_2O_3$. Von BÖDEKER 1881 aus *Lycopodium complanatum* L. isolirt. (Ann. 208, pag. 363.)

Darstellung. Der eingedampfte Destillationsrückstand des mit siedendem 90 % Alkohol bereiteten Auszugs wird mit lauwarmem Wasser ausgeknetet, so lange dieses einen bitteren Geschmack annimmt, die wässrige Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei gefällt, das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat weit eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und wieder-

holt mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt. Den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand nimmt man in sehr verdünnter Salzsäure auf und verdunstet die nur schwach saure Flüssigkeit zur Krystallisation. Aus dem umkrystallisirten salzsauren Salz gewinnt man das in Wasser leicht lösliche freie Alkaloid am besten durch Behandeln der höchst concentrirten Lösung mit Natronlauge und festem Aetzkali, wobei sich dasselbe zunächst als harzig klebrige Masse abscheidet, die sich aber unter der Flüssigkeit allmählich in einzelne lange, monokline Prismen umwandelt.

Eigenschaften. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Amylalkohol, ziemlich leicht auch in Wasser und Aether. Geschmack stark bitter.

Durch Jodwasser wird selbst die sehr verdünnte wässrige Lösung braunroth gefällt.

Salzsaures Lycopodin, $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl + H_2O$. Monokline Krystalle, die bei 100° schnell wasserfrei werden und selbst bei 200° nicht schmelzen.

Das Golddoppelsalz, $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$, bildet feine, glänzende gelbe Nadeln.

Colchicaceae.*)

Colchicin. Dieses giftige Alkaloid findet sich in der Herbstzeitlose *(Colchicum autumnale* L.) und zwar am reichlichsten in den Samen und den Zwiebelknollen, während es in dem oberirdischen, grünen Theil der Blätter zu fehlen scheint. (8). Nach ROCHETTE (L'Union pharm. 17, pag. 200) ist es auch in andern *Colchicum*-Arten *(C. neapolitanum, C. montanum, C. arenarium, C. alpinum)* enthalten. Es wurde zuerst von PELLETIER und CAVENTOU (1), beobachtet, aber für identisch mit Veratrin gehalten. GEIGER und HESSE (2) erkannten es 1838 als eigenthümliches Alkaloid.

Die Zusammensetzung ist nicht mit voller Sicherheit bekannt. HÜBLER (5) drückt sie durch die Formel $C_{17}H_{19}NO_5$ aus, HERTEL (7) durch $C_{17}H_{23}NO_6$.

Darstellung. Es sind sehr zahlreiche Methoden empfohlen worden (2—8). Sie führten

---

*) 1) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. 14, pag. 69. 2) GEIGER u. HESSE, Ann. 7, pag. 274. 3) ASCHOFF, BLEY, HÜBSCHMANN, Viertelj. Pharm. 6. pag. 376. 4) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 16, pag. 1. 5) HÜBLER, Arch. Pharm. 121, pag. 193. 6) MOLS, Pharm. J. Trans. [3] 8, pag. 649. 7) EBERBACH, Schweiz. Wochenschr. Pharm. 14, pag. 207. 8) HERTEL, Russ. Zeitschr. Pharm. 1881, pag. 245, 263, 281, 299, 317. 9) SCHOONBRODT, Viertelj. Pharm. 18, pag. 81. 10) ROSENWASSER, Americ. Journ. Pharm. [4] 49, pag. 435. 11) HAGER, Zeitschr. anal. Ch. 1872, pag. 202. 12) FLÜCKIGER, N. Repert. Pharm. 25, pag. 18. 13) OBERLIN, Ann. chim. phys. [3] 50, pag. 108. 14) MEISSNER, Schweigg. Journ. 25, pag. 377. 15) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. [2] 14, pag. 69. 16) COUERBE, Ebend. [2] 52, pag. 368. 17) VASMER, Arch. Pharm. [2] 2, pag. 74. 18) HENRY, Journ. Pharm. [2] 18, pag. 663. 19) RIGHINI. Ebend. [2] 23, pag. 520. 20) DELONDRE, Ebend. [3] 27, pag. 417. 21) SIMON, Repert. Pharm. 65, pag. 195. 22) SCHMIDT, Arch. Pharm. 210, pag. 511. 23) MERCK, Ann. 95, pag. 200. 24) PERCY, Chem. news 10, pag. 87. 25) TOBIEN, Dissert. Dorpat 1877, Pharm. J. Trans. [3] 8, pag. 808. 26) WRIGHT u. LUFF, Chem. soc. J. 35, pag. 387, 405. 27) WRIGHT, Ebend. pag. 421. 28) WEPPEN, Arch. Pharm. 202, pap. 101, 193. 29) WEIGELIN, Unters. üb. d. Alkaloide des Sabadillsamens. Dorpat 1871. 30) SCHMIDT u. KÖPPEN, Ber. 1876, pag. 1115. 31) BULLOCK, Pharm J. Trans. [3] 6, pag. 1009. 32) WRIGHT u. LUFF, Chem. soc. J. 33, pag. 338. 33) HESSE, Ann. 192, pag. 186. 34) BUIGNET, Zeitschr. anal. Ch. 1862, pag. 231. 35) LANGLOIS, Ann. chim. phys. [3] 34, pag. 278. 36) BAUER, Arch. Pharm. 205, pag. 289. 37) LANGLOIS, Ann. chim. phys. [3] 48, pag. 502. 38) WEPPEN, Zeitschr. anal. Ch. 1874, pag. 454. 39) TRAPP, Russ. Zeitschr. Pharm. 1862, pag. 28. 40) MASING, Ebend. 1868, pag. 639. 41) MITSCHELL, Pharm. J. Trans. (3) 5, pag. 768, 785, 847, 867, 886. 42) HÜBSCHMANN, Viertelj. Pharm. 1, pag. 598. 43) SIMON, Ann. 24, pag. 214. MITSCHELL, Pharm. J. Trans., (3) 4, pag. 796. 45) DRAGENDORFF, Gerichtl. chem. Ermittl. v. Giften, 1876, pag. 209, 213. 46) WORMLEY, Americ. Journ. Pharm. 48, pag. 1. 47) WILL, Ann. 35, pag. 116. 48) BULLOCK, Amer. Journ. Pharm. 47, pag. 449.

z. Th. zu Präparaten, welche wegen theilweiser Umwandlung des Colchicins in Colchiceïn oder wegen anderer Beimengungen abweichende Eigenschaften zeigten.

Nach HERTEL (8), digerirt man den nicht zerkleinerten Samen wiederholt mit 85 § Weingeist, versetzt die Auszüge mit gebrannter Magnesia, filtrirt nach einigen Stunden und destillirt den Alkohol im Vacuum ab. Der Rückstand wird mit der zehnfachen Menge Wasser behandelt, vom Oel getrennt, mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses endlich in dünner Schicht verdunstet und das Colchicin bei 80—100° getrocknet. Ausbeute 0,38—0,4 §. ASCHOFF erhielt aus reifen oder unreifen Samen 0,2 §, aus den im Juli und August gegrabenen Zwiebelknollen 0,085 §.

Eigenschaften. Amorphe, gelblich weisse Masse. (Wo das Colchicin krystallinisch beobachtet wurde (2, 4, 9, 10) scheint dies durch einen Gehalt an Colchiceïn bedingt gewesen zu sein). Es löst sich langsam schon in weniger als 2 Th. Wasser von 22°, leicht auch in Weingeist, aber nach HÜBLER nicht in Aether. Ueber 130° erweicht es, schmilzt bei 145° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Optisch inactiv. Es reagirt nicht deutlich alkalisch und bildet mit Säuren nur so unbeständige, leicht zersetzliche Salze, dass diese sich in fester Form nicht darstellen lassen. Nur gerbsaures Colchicin wurde als weisses, amorphes leicht in Weingeist, schwer in Wasser, gar nicht in Aether lösliches Pulver gewonnen (5).

Reactionen. Concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure und Salpeter geben eine blauviolette, später in Braun und Gelb übergehende Färbung. Durch Verdünnen mit Wasser geht sie rasch in Gelb und dann durch Natronlauge in Ziegelroth über. Concentrirte Schwefelsäure färbt sehr intensiv gelb. Diese Färbung tritt auch noch mit einer ziemlich verdünnten Colchicinlösung ein. Auf Zusatz eines Tropfen Salpetersäure geht die Farbe in Blauviolett über (12). Mit Chlorwasser giebt Colchicinlösung eine gelbliche Fällung, die sich in Ammoniak mit gelbrother Farbe löst. Phenolwasser giebt eine starke weisse Trübung, die auf Zusatz von Säuren verschwindet (11). Colchicinlösungen werden ferner gefällt durch Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, nur schwach und langsam durch Gold- und Platinchlorid, nicht durch Quecksilberchlorid, nur bei Gegenwart von Mineralsäuren durch Pikrinsäure, Kaliumcadmium- und Kaliumquecksilberjodid.

Durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren (13), sowie durch Kochen mit Barytwasser (5), geht das Colchicin in Colchiceïn über. Gleichzeitig entsteht bei Luftzutritt eine amorphe, in Wasser unlösliche, bei 90° schmelzende Substanz ($C_{24}H_{39}NO_{10}$?) die als βColchicoresin bezeichnet ward (8). Bei längerem Aufbewahren an der Luft oder beim Erhitzen im feuchten Zustande verwandelt sich das Colchicin in einen harzartigen, braunen Körper, das Colchicoresin, welches auch in den getrockneten Zwiebelknollen und in den reifen Samen von *Colchicum* das Colchicin begleitet (8).

Das Colchicin verbindet sich nicht mit Aethyljodid (8).

Colchiceïn. Krystallisirbares Umwandlungsprodukt des Colchicins, nach OBERLIN (13) auch schon fertig in der Herbstzeitlose vorkommend.

Darstellung. (13, 5, 8). Colchicin wird mit 30 Th. Wasser und 2 Th. 25 § Salzsäure auf 100° erwärmt. Die vom Harz abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen Krystalle von Colchiceïn.

Die Zusammensetzung derselben entspricht nach OBERLIN dem Verhältniss $C_{17\frac{1}{2}}H_{22}NO_{5\frac{1}{2}}$. Nach HÜBLER (5) ist es isomer mit dem Colchicin ($C_{17}H_{19}NO_5$). HERTEL (8) ertheilt ihm die Formel $C_{17}H_{21}NO_5 + 2H_2O$, sodass das wasserfreie Colchiceïn durch Abspaltung von H_2O aus dem Colchicin (nach HERTEL $C_{17}H_{23}NO_6$) entstehen würde.

Eigenschaften. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen oder zu Warzen vereinigte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform. Schmp. 155° (13). Linksdrehend. $(\alpha)_D = -31,6$. Es reagirt schwach alkalisch und bildet

amorphe Salze (8). (OBERLIN fand neutrale, HÜBLER saure Reaction). An der Luft verwandelt es sich leicht in eine braune, amorphe Masse.

Concentrirte Salpetersäure färbt es zuerst gelb, dann violett, endlich wieder gelb. Seine wässerige Lösung wird wie die des Colchicins, durch Schwefelsäure oder Salzsäure gelb gefärbt. Die alkalische Lösung wird durch die Salze der Erdalkali- und der Schwermetalle gefällt. Für den amorphen Barytniederschlag fand HÜBLER die Zusammensetzung $(C_{17}H_{18}NO_5)_2Ba$. Der Kupferniederschlag ist krystallinisch (5).

Veratrin. 1818 von MEISSNER (14) im Sabadillsamen (von *Sabadilla officinalis* BRANDT) und unabhängig davon 1819 von PELLETIER und CAVENTOU (15), in demselben Samen, sowie angeblich in der weissen Niesswurzel (dem Wurzelstock von *(Veratum album* L.) aufgefunden. Es wird im Sabadillsamen von Sabadillin und Sabatrin begleitet. Der früher allgemeinen Annahme entsprechend, dass nicht nur *V. album*, sondern auch verschiedene andere *Veratrum*-Arten in ihrem Wurzelstock Veratrin enthalten, fand PERCY (24) und neuerdings WRIGHT (27) dieses Alkaloid in der Wurzel von *V. viride*. Jedenfalls tritt es in den Wurzeln der verschiedenen *Veratrum*-Arten sehr gegen das Jervin zurück (26, 28). Nach anderen Angaben (31, 25), soll es darin überhaupt nicht vorkommen, sollen vielmehr die Wurzelstöcke von *V. album*, *V. Lobelianum* und *V. viride* nur Jervin und Veratroidin enthalten.

Die Darstellung geschieht immer aus dem Sabadillsamen (14—23). Nach MERK (23), werden die gepulverten Samen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug zur Syrupsconsistenz verdampft und solange mit Salzsäure versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Das Filtrat wird mit überschüssiger Kalkmilch versetzt. Der Niederschlag mit siedendem Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst, durch Ammoniak das Veratrin gefällt, in Aether gelöst und die von einer zurückbleibenden braunen Substanz getrennte ätherische Lösung verdunstet.

MERK hat 1855 zuerst das Veratrin in krystallisirter Form gewonnen, indem er das nach der angegebenen Methode dargestellte Alkaloid in sehr verdünntem Weingeist löste, die Lösung in gelinder Wärme verdunsten liess, das dabei ausgeschiedene krystallinische Pulver durch Waschen mit kaltem Weingeist von der begleitenden harzartigen Substanz befreite und seine alkoholische Lösung freiwillig verdunsten liess (23). Er hob bereits hervor, dass nur ein kleiner Theil des ursprünglichen Veratrins in Krystallen erhalten werde, und spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass das krystallinische Veratrin nicht identisch ist mit dem bis dahin so bezeichneten amorphen oder theilweise mikrokrystallinischen Alkaloid, wie es noch jetzt unter dem Namen Veratrin käuflich ist und arzeneilich verwendet wird, sondern dass es von diesem nur einen Gemengtheil ausmacht. Nach WEIGELIN (29), ist der zweite Hauptgemengtheil desselben eine in Wasser lösliche Modification des Veratrins. Dasselbe bildet die harzartige Beimengung der MERK'schen Veratrinkrystalle und lässt sich nicht nur durch Weingeist, sondern auch durch kaltes Wasser davon trennen. Wird schwefelsaures Veratrin kalt mit Ammoniak gefällt, so löst sich der Niederschlag nach dem Wegwaschen des schwefelsauren Ammoniaks in dem reinen Waschwasser vollständig auf, und diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten in sehr gelinder Wärme das Veratrin in seiner harzartig amorphen Modification, die in kaltem Wasser wieder vollständig löslich ist. Wird aber diese Lösung erhitzt, so scheidet sie das Veratrin in seiner unlöslichen, krystallisirbaren Modification ab.

Nach SCHMIDT und KÖPPEN (30) (22) existirt ausser dem krystallisirbaren und dem löslichen Veratrin noch eine dritte, in Wasser unlösliche, aber amorphe Modification desselben. Sie fanden, dass bei der Ueberführung des käuflichen Veratrins in das krystallisirte nach dem MERK'schen Verfahren die den Krystallen beigemengte harzartige Masse nicht vollständig durch Wasser entfernt werden könne, sondern schliesslich Weingeist erforderlich sei, um eben diese dritte Modification aufzunehmen. —

Die Zusammensetzung des Veratrins wurde von PELLETIER und DUMAS durch die Formel $C_{30}H_{24}NO_6$, von COUERBE durch $C_{34}H_{21}NO_6$, ausgedrückt.

MERCK stellte nach der Analyse seines krystallisirten Veratrins die Formel $C_{32}H_{52}N_2O_8$

auf, WEIGELIN gelangte zur Formel $C_{52}H_{86}N_2O_{15}$, SCHMIDT und KÖPPEN für ihre drei Modificationen zur Formel $C_{32}H_{50}NO_9$, die wohl in $C_{32}H_{51}NO_9$ oder $C_{32}H_{49}NO_9$ umzuändern ist. Die Formel $C_{32}H_{49}NO_9$ legen auch WRIGHT und LUFF (32) dem krystallisirten Veratrin bei. HESSE (33) empfiehlt die Formel $C_{32}H_{51}NO_9$, als mit den verschiedenen neueren Analysen gut übereinstimmend.

1. Krystallisirtes Veratrin. (»Cevadin« nach WRIGHT und LUFF). Vollkommen durchsichtige rhombische Prismen, die an der Luft ohne Gewichtsverlust bald undurchsichtig werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in siedendem Wasser, verlieren in letzterem aber ihre Form und ihre Durchsichtigkeit. Schmelzp. 206° (corr.) (32). Optisch inactiv. Die alkoholische Lösung reargirt alkalisch. Wird das krystallisirte Veratrin in feiner Vertheilung anhaltend mit kaltem Wasser behandelt, so geht es nach und nach in die lösliche Modification über (30). Durch Erhitzen mit weingeistiger Natronlauge soll es sich nach der Gleichung $C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_{27}H_{43}NO_8 + C_5H_8O_2$ in eine als »Cevin« bezeichnete Base und Methylcrotonsäure spalten, welche letztere (= »Cevadinsäure« von PELLETIER und CAVENTOU) mit der von FRANKLAND und DUPPA aus Aethomethoxalsäureäther dargestellten identisch ist (32).

Salze des krystallisirten Veratrins. Chlorwasserstoffsaures V. (15, 23, 29, 30, 32) wird nur als amorphe, gummiartige Masse erhalten, — ebenso das neutrale schwefelsaure V. (23, 30, 32).

Quecksilber-Platin- und Goldchlorid erzeugen in der Lösung des ersteren Salzes krystallinische Niederschläge der betreffenden Doppelsalze (23). Die Goldverbindung krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen, seideglänzenden, gelben Nadeln (23, 29, 30, 32).

Die Platinverbindung ist nur undeutlich krystallinisch und wird schon durch Auswaschen mit Wasser zersetzt (30).

Benzoyl-Veratrin (32) entsteht beim Erhitzen des krystallisirten Veratrins mit Benzoesäureanhydrid auf 100°. Aus Aether krystallisirbar. Schmelzp. 170—180°.

2. Lösliches Veratrin bleibt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in sehr gelinder Wärme als harzartig amorphe Masse zurück, die in kaltem Wasser wieder löslich ist, beim Erhitzen dieser Lösung aber in unlösliches Veratrin übergeführt wird (29). Ebenso wird aus der wässrigen Lösung des löslichen Veratrins bei einer gewissen Concentration durch Ammoniak die unlösliche, krystallisirbare Modification gefällt, namentlich bei Gegenwart von etwas Salmiak, während ein Uebermaass des letzteren die Fällung hindert (22).

3. Amorphes, unlösliches Veratrin ist nach SCHMIDT (30, 22) der wesentliche Bestandtheil der bei der Darstellung der krystallisirten Modification den Krystallen beigemengten harzigen Masse. Unlöslich in Wasser, in verdünntem Weingeist leichter löslich, als das krystallisirte Veratrin. Das Pulver erregt, wie das des letzteren, sehr heftiges Niesen. Das amorphe Veratrin liefert ein amorphes Golddoppelsalz von gleicher Zusammensetzung wie das krystallisirte aus dem krystallisirbaren Veratrin. ($C_{32}H_{51}NO_9 \cdot HCl + AuCl_3$ nach SCHMIDT, 22). Ob diese dritte Modification des Veratrins schon fertig im Sabadillsamen enthalten ist, wurde noch nicht entschieden. Durch anhaltende Behandlung mit kaltem Wasser wird auch sie in die lösliche Modification übergeführt.

Nach den abweichenden Angaben von WRIGHT und LUFF (32) soll das krystallisirte Veratrin (»Cevadin«) im Sabadillsamen allerdings von zwei amorphen Basen begleitet sein, von denen aber keine mit jenem isomer, sondern die eine, als Cevadillin bezeichnete, nach der Formel, $C_{34}H_{53}NO_8$, die andere, welcher der Name Veratrin belassen bleibt, nach der Formel, $C_{37}H_{53}NO_{11}$, zusammengesetzt ist. Dies letztere unkrystallisirbare Veratrin wird für identisch mit dem von COUERBE dargestellten erklärt. (Es soll übrigens bei 180° (corr.) schmelzen, während COUERBE's Veratrin, welches nach MITCHELL (41) ein Gemenge von Veratrin und Harz war, schon bei 115° schmolz.)

Sein salpetersaures Salz ist amorph, das salzsaure und das saure schwefelsaure Salz sind, wenn auch schwierig, krystallisirbar. (16, 32) für letzteres wurde die Formel, $C_{37}H_{53}NO_{11}$ $SO_4H_2 + 10H_2O$ gefunden (32). Das Golddoppelsalz ist amorph und trocknet zu einer hornartigen Masse ein.

Durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge wird dieses unkrystallisirbare Veratrin in

Veratrinsäure (Dimethylprotocatechusäure) und eine neue amorphe Base, das Verin $C_{28}H_{45}NO_8$ gespalten, welche letztere zwischen 130 und 145° schmilzt und amorphe Salze bildet.

Das käufliche Veratrin, welches nach dem Gesagten nicht als ganz einheitliche Substanz zu betrachten ist, bildet ein weisses oder grauweisses amorphes oder mikrokrystallinisches Pulver. Es ist geruchlos, erregt aber, in die Nase gelangend, äusserst heftiges Niesen, wirkt stark hautreizend und innerlich angewandt als heftiges Gift. Geschmack scharf und brennend, nicht bitter. Der Schmelzpunkt pflegt zwischen 150 und 160° zu liegen (22). Mitunter soll es mit Sabadillin und Sabatrin verunreinigt sein. — Aus käuflichem Veratrin sind noch die folgenden Derivate dargestellt worden: Ueberjodsaures V. (35, 36). Mikroskopische Krystalle. Kohlensaures V. (37). Es scheidet sich aus einer Lösung des Veratrins in kohlensäurehaltigem Wasser an der Luft als eine aus durchsichtigen, kleinen Krystallen bestehende Haut ab. Beim Trocknen verliert es die Kohlensäure.

Reactionen. Aus den Lösungen des krystallisirten oder des käuflichen Veratrins wird durch Alkalien nur bei ziemlich grosser Concentration oder nach vorherigem Erwärmen das Veratrin in weissen Flocken gefällt. Verdünnte, kalte Lösungen geben wegen der Bildung der löslichen Modification keine Fällung (22). Phosphormolybdänsäure giebt einen hellgelben, Jod-Jodkalium einen kermesfarbigen, Kaliumquecksilberjodid einen gelbweissen, Pikrinsäure einen gelben, amorphen Niederschlag. In diesen Fällungsreactionen sowohl wie in den verschiedenen Färbungsreactionen, welche zur Erkennung des Veratrins dienen, stimmen, soweit bekannt, die verschiedenen Modificationen des letzteren mit einander überein (22): Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön gelber Farbe, die nach einigen Minuten durch Orange in Blutroth, später in ein sehr schönes, sich lange erhaltendes Carminroth übergeht. Beim Hinzumischen des etwa gleichen Volumens Bromwasser geht die gelbe Färbung der frischen Schwefelsäurelösung sofort in eine purpurrothe über. Ein Gemenge von Veratrin mit etwa dem vierfachen Gewicht Zucker färbt sich beim Durchfeuchten mit concentrirter Schwefelsäure zunächst gelb, dann dunkelgrün, später schön blau, endlich schmutzig violett (38). Eine Lösung von Veratrin in concentrirter Salzsäure nimmt beim Kochen allmählich eine sehr intensive und bleibende purpurrothe Färbung an (39).

Bei der Abscheidung des Veratrins nach Dragendorff's Verfahren kommt in Betracht, das schon sauren Lösungen durch Benzol, aber nicht durch Petroleumäther, etwas Veratrin entzogen wird (40). Die Fähigkeit des Veratrins, unter bestimmten Verhältnissen in eine wasserlösliche Modification überzugehen, wird bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zu berücksichtigen sein.

Cevadillin. Amorphes Alkaloid, welches nach Wright u. Luff (32) das amorphe Veratrin und das krystallisirbare Veratrin (»Cevadin«) im Sabadillsamen begleitet; vielleicht identisch mit Weigelin's Sabadillin. Beim Verdunsten seiner Lösung in Benzol scheidet es sich in amorphen Flocken aus. Es soll die Formel $C_{34}H_{53}NO_8$ besitzen und durch Verseifung eine flüchtige Säure (anscheinend Methylcrotonsäure) und eine neue Base, das Cevillin liefern.

Sabadillin. Krystallisirbares Alkaloid, neben dem Veratrin im Sabadillsamen vorkommend. Couerbe (16) erhielt es 1834 aus seinem rohen Veratrin durch Auskochen mit Wasser, welches dann beim Erkalten zuerst Krystalle von Sabadillin, dann eine als Sabadillinhydrat oder »Résinigomme de sabadilline« bezeichnete amorphe Base ausschied. Dem (geschmolzenen) Sabadillin legte er die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_5$, dem amorphen Alkaloid die Formel $C_{20}H_{28}N_2O_6$ bei. Nach Couerbe bildet das Sabadillin kleine, weisse, büschelig vereinigte Nadeln von stark alkalischer Reaction, bei 180° 2 Mol. Krystallwasser verlierend, bei 200° schmelzend, unlöslich in Aether, leicht löslich in Weingeist und in heissem Wasser. (In 143 Theilen siedendem Wasser nach Hübschmann, (42) (56). Nach Weigelein (29), welcher im Sabadillsamen ausser Veratrin »Sabadillin« und »Sabatrin« fand, werden die letzteren beiden Basen, nachdem man in der Hitze das Veratrin durch Ammoniak ausgefällt hat, aus dem Filtrat durch Amylalkohol ausgeschüttelt und schliesslich durch Aether, worin nur das Sabatrin löslich ist, getrennt. Weigelin's Sabadillin, für welches die sehr abweichende Formel $C_{41}H_{66}N_2O_{13}$ gefunden wurde, konnte nicht aus Wasser oder Weingeist, wohl aber aus Benzol krystallisirt erhalten werden. Es bildet mit Schwefelsäure und Salzsäure nur amorphe Salze. Das ebenfalls amorphe Golddoppelsalz zeigte die Zusammensetzung $C_{41}H_{66}N_2O_{13} \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Durch Ammoniak, ätzende und kohlen-

saure Alkalien wird dieses Sabadillin selbst in der Hitze nicht gefällt, von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst. Es wirkt nicht niesenerregend. HESSE (33) schlug die Formel $C_{21}H_{35}NO_7$ vor.

Sabatrin. Nach WEIGELIN (29) eine amorphe Base des Sabadillsamens (vergl. unter Sabadillin) von der angeblichen Formel $C_{51}H_{86}N_2O_{17}$, resp. $C_{26}H_{45}NO_9$ (33). Auch in Aether, sowie in Wasser (in 40 Th.) löslich. Bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure nur gummiartige Salze, deren Lösungen selbst in der Hitze durch Ammoniak nicht gefällt werden. WRIGHT und LUFF (32) halten das Sabatrin, sowie COUERBE's Sabadyllinhydrat nur für ein Gemenge von Zersetzungsprodukten.

Jervin. Von SIMON (43), 1838 in der Wurzel von *Veratrum album* L. aufgefundenes Alkaloid, welches auch in der Wurzel anderer *Veratrum*-Arten, wie *V. Lobelianum* (25) *V. viride* (44, 41), aber nicht im Sabadillsamen (41) vorkommt. SIMON nannte es anfangs Barytin, später nach der spanischen Bezeichnung der weissen Niesswurzel (*Jerva*) Jervin.

Es wird in den genannten Wurzeln nicht (31) (25) oder doch nur von sehr geringen Mengen (27) (28) Veratrin begleitet, dagegen nach BULLOCK (48) und TOBIEN (25), von Veratroidin, nach MITCHELL (41) ausserdem von Veratralbin, nach WRIGHT (27) auch noch von Pseudojervin und Rubijervin. Nach DRAGENDORFF (45) enthält die Wurzel von *V. Lobelianum* nicht Jervin, sondern ein diesem ähnliches Alkaloid.

WILL's Analysen (47) ergaben für das Jervin die Zusammensetzung $C_{30}H_{45}N_2O_2\frac{1}{2}$. GERHARD stellte die übliche Formel $C_{30}H_{46}N_2O_3$ auf. TOBIEN (25) glaubt sie durch $C_{27}H_{47}N_2O_3$ ersetzen zu müssen, während WRIGHT und LUFF (26) die Zusammensetzung $C_{26}H_{37}NO_3$ fanden.

Darstellung. Das alkoholische Extrakt der Wurzel wird wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Soda gefällt, der Niederschlag in heissem Alkohol gelöst, nach dem Entfärben mit Thierkohle der Alkohol abdestillirt und das beim Erkalten krystallisirende unreine Jervin ausgepresst. Aus der Mutterlauge kann mit Benutzung der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Jervins noch ein Antheil der Base gewonnen und diese schliesslich aus ihrem krystallisirten salpetersauren Salz durch Fällen mit Natronlauge und Krystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten werden (43) (25).

Eigenschaften. Farblose Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Bei 100° wird das Jervin wasserfrei. Sein Schmp. wird zu 196—199 (31) 204° (41) oder 237° (26) angegeben.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die später in Grün übergeht (25) (26). Bei Zusatz von Rohrzucker geht die gelbe Farbe der Schwefelsäurelösung durch Grün in Blau über (45). Salpetersaures Jervin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine stundenlang orangegelb bleibende Lösung (46). Concentrirte Salzsäure färbt nicht (46). Durch verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder deren Salze werden selbst 1 % ige Lösungen. von essigsaurem Jervin wegen der Schwerlöslichkeit der betreffenden Salze noch stark gefällt (46) Ammoniak fällt das Jervin aus seinen Salzlösungen in etwas gelatinösen Flocken (31).

Salze (43) (26). Chlorwasserstoffsaures J. bildet Krystalle, die selbst in heissem Wasser und namentlich in Salzsäure schwer, in Essigsäure leicht löslich sind. Auch das salpetersaure und besonders das schwefelsaure J. sind schwer löslich und gut krystallisirbar; das essigsaure und das phosphorsaure Salz lösen sich leicht. Das Platindoppelsalz bildet einen hellgelben flockigen Niederschlag (47), das Golddoppelsalz ist krystallinisch (26).

Veratroidin. Begleiter des Jervins in den Wurzeln verschiedener *Veratrum*-Arten; zuerst von BULLOCK (48) in *V. viride*, von TOBIEN (25) auch in *V. Lobelianum* und *V. album* aufgefunden. Seine Zusammensetzung ist nach TOBIEN durch $C_{51}H_{78}N_2O_{16}$ oder durch $C_{24}H_{37}NO_7$ auszudrücken.

Darstellung. Die Filtrate, aus denen das Jervin durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure ausgefällt ist, werden nach dem Uebersättigen mit Alkalien wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand dieser Auszüge in verdünnter Essigsäure gelöst und nach Entfernung eines Restes von Jervin durch Salpeter noch einmal aus alkalischer Flüssigkeit in Chloroform aufgenommen (25).

Eigenschaften. Amorphe oder theilweise krystallinische Masse, aus Aether oder Alkohol krystallisirbar, unlöslich in Petroleumäther.

Reactionen. Concentrirte Salzsäure färbt in der Kälte vorübergehend rosenroth. Die durch concentrirte Schwefelsäure bewirkte gelbe Färbung geht auf Rohrzuckerzusatz nicht in Blau über. Mineralsäuren geben in Jervinlösungen keine schwer löslichen Niederschläge. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Jervin nicht gespalten (26).

Veratralbin. Amorphe Base; von MITCHELL (41), später auch von WRIGHT und LUFF (26) in der Wurzel von *Veratrum album*, nur spurweise in derjenigen von *V. viride* (27) aufgefunden. Angebliche Zusammensetzung: $C_{28}H_{43}NO_5$ (26) die Isolirung dieser und der beiden folgenden Basen geschah wesentlich durch fractionirte Fällung des mit weinsäurehaltigem Alkohol bereiteten Extrakts durch kohlensaures Natrium und fraktionirtes Lösen der Fällungen in Aether. Die zuletzt gefällte und von Aether am reichlichsten gelöste Fraction lieferte das Veratralbin (26).

Rubijervin, ($C_{26}H_{43}NO_2$?) (26), wird aus Weingeist in wasserfreien Krystallen erhalten, die in reinem Zustande, wie das Jervin, in Aether schwer löslich sind.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich, das schwefelsaure ziemlich schwer löslich in reinem Wasser, leicht in verdünnter Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit gelber, durch Braungelb in Braunroth übergehender Farbe.

Pseudojervin, ($C_{29}H_{43}NO_7$?) (26). Bei 299° unter Bräunuug schmelzende Krystalle, in Aether noch schwerer löslich, als Jervin und Rubijervin.

Das salzsaure Salz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, leichter in verdünnter Salzsäure, das schwefelsaure löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser.

Coniferae.

Taxin. Giftiges Alkaloid aus dem Laub und dem Samen von *Taxus baccata* L.; zuerst von LUCAS (Arch. Pharm. 185, pag. 145), in amorphem Zustande, dann von MARMÉ (Medicin. Centralbl. 14, pag. 97) krystallinisch dargestellt. Letzterer gewann es durch Ausschütteln des ätherischen Extracts mit angesäuertem warmem Wasser und Fällen mit Ammoniak.

Eigenschaften. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht in Petroleumäther. Schmp. 80°. Geschmack bitter.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure färbt purpurroth. Concentrirte Salpetersäure ruft keine (nach LUCAS eine gelbbraune) Färbung hervor. Durch Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid, sowie durch Kaliumplatincyanür werden die schwach sauren Lösungen des Taxins nicht gefällt, wohl aber durch die übrigen Fällungsmittel für Alkaloide. Die Salze krystallisiren nicht.

Ein flüchtiges Alkaloid haben aus dem Laub von *Taxus baccata* AMATO und CAPPARELLI (Gazz. chim. ital. 10, pag. 349) gewonnen. Dasselbe besitzt einen schimmelartigen Geruch, wird von Salpetersäure (1,4) nicht angegriffen, von kalter Schwefelsäure mit gelber, erst beim Erwärmen in Rothviolett übergehender Farbe gelöst, durch Schwefelsäure und chromsaures Kalium grün, beim Erwärmen violett gefärbt.

Piperaceae*).

Piperin. $C_{17}H_{19}NO_3$. Alkaloid des Pfeffers. 1819 von OERSTEDT (1) entdeckt. Es kommt vor sowohl im schwarzen Pfeffer (den unreifen, getrockneten

*) 1) OERSTEDT, Schweigg. Journ. 29, pag. 80. 2) STENHOUSE, Ann. 95, pag. 106. 3) PELLETIER, Ann. chim. phys. [2] 16, pag. 344; 51, pag. 199. Ann. 6, pag. 33. 4) LIEBIG, Ann. 6, pag. 36. 5) REGNAULT, Ann. 24, pag. 315. 6) LAURENT, Ann. 62, pag. 98. 7) WERTHEIM, Ann. 70, pag. 58. 8) v. BABO u. KELLER, Journ. pr. Ch. 72, pag. 53. 9) STRECKER, Ann. 105, pag. 317. 10) BUCHNER, Repert. Pharm. 22, pag. 270. 11) PFEIL, Magaz. Pharm. 13, pag. 56. 12) HENKENIUS, Ebend. 13, pag. 59. 13) WINCKLER, Ebend. 18, pag. 153. 14) POUTET, Journ. chim. méd. 1, pag. 531. 15) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 11, pag. 72. 16) CAZENEUVE u. CAILLOL, Bull. soc. chim. 1877, pag. 290. Ber. 1877, pag. 731. 17) DAUBER, Ann. 74, pag. 204. 18) SCHABUS, Best. der Krystallgestalten. Wien 1855, pag. 177, 198. 19) WILL u. VARRENTRAPP, Ann. 39, pag. 283. 20) HINTERBERGER, Ann. 77, pag. 201. 21) GALLETLEY, Chem. Centralbl. 1856, pag. 606. 22) JÖRGENSEN, Ber. 10, pag. 731. 23) ANDERSON, Ann. 75, pag. 82. 24) WANKLYN u. CHAPMAN, Chem. soc. J. [2] 6, pag. 161. 25) STRECKER, Ann. 105, pag. 317. 26) ANDERSON, Ann. 84, pag. 345. 27) CAHOURS, Ann. chim. phys. [3] 38, pag. 76,

Früchten) wie im weissen Pfeffer (den reifen Samen von *Piper nigrum* L.), ferner im langen Pfeffer (13) (Fruchtkolben von *Chavica officinarum* MIG. und *Ch. Roxburghii* MIG.) und in dem westafrikanischen schwarzen Pfeffer (2) (den Früchten von *Cubeba Clusii* MIG.).

Nachdem für das Piperin zuerst von PELLETIER (3) die Formel $C_{20}H_{24}NO_4$, von LIEBIG (4) die Formel $C_{20}H_{22}NO_4$ aufgestellt worden war, berechnete REGNAULT (5) aus seinen Analysen die richtige Formel $C_{17}H_{19}NO_3$, die von LAURENT (6) bestätigt wurde. Durch STRECKER's Untersuchungen (9) wurde die REGNAULT'sche Formel ausser Zweifel gestellt.

Darstellung (1, 3 10—16) das geeignetste Material ist der weisse Pfeffer. Sein mit Weingeist (spec. Gew. 0·833) bereitetes Extract wird mit Kalilauge behandelt, welche harzige Substanzen auflöst und unreines Piperin zurücklässt. Dieses wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt (14).

In verschiedenen Handelssorten schwarzen und weissen Pfeffers wurden 5,24—9,15 § Piperin gefunden (16).

Eigenschaften. Farblose, glänzende, wasserfreie Prismen des monoklinen Systems (17) (18), als Pulver fast geschmacklos, in weingeistiger Lösung scharf pfefferartig schmeckend, nicht alkalisch reagirend. Optisch inactiv. Künstlich entsteht es aus Piperidin durch die Einwirkung von Piperinsäurechlorid (42). Bei 129° schmilzt es zu einem beim Erkalten harzartig erstarrenden gelblichen Oel, das sich in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist das Piperin selbst in Siedhitze nur wenig löslich, dagegen in 60—100 Theilen kaltem Aether, in etwa 30 Th. kaltem 80 § Weingeist und schon in gleichen Th. siedendem Weingeist; ebenfalls löslich in Chloroform, Benzol und Petroleumäther.

Reactionen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Piperin eine blutrothe Färbung, die auf Wasserzusatz verschwindet. Für die Abscheidung aus organischen Gemengen und die Trennung von anderen Alkaloiden kann der Umstand benutzt werden, dass sich das Piperin durch Petroleumäther schon aus sauren Lösungen ausschütteln lässt. Die quantitative Bestimmung im Pfeffer gelingt durch Eintrocknen des Pfefferpulvers mit Kalkmilch, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren des Piperins aus heissem Alkohol (16).

Salze. Das Piperin ist eine sehr schwache Base. Seine Salze werden schon durch Wasser zerzetzt, so dass das Piperin in verdünnten Mineralsäuren kaum löslich ist.

Salzsaures Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl$ (19) entsteht beim Ueberleiten von Salzsäuregas über schliesslich bis zum Schmelzen erhitztes Piperin. Krystallinisch erstarrende Masse. Das Platindoppelsalz $4(C_{17}H_{19}NO_3)2HCl \cdot PtCl_4$ (19) (7) scheidet sich in grossen, dunkel orangerothen monoklinen Krystallen aus, wenn eine salzsäurehaltige weingeistige Lösung von Piperin und Platinchlorid freiwillig verdunstet. Fast unlöslich in Wasser, unzersetzt löslich in siedendem Alkohol, nahe über 100° schmelzend.

Das Quecksilberdoppelsalz $2(C_{17}H_{19}NO_3)HCl \cdot HgCl_2$ (20) (18) entsteht wie die vorige Verbindung. Gelbe, trikline Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Weingeist.

Ein Cadmiumdoppelsalz, $4(C_{17}H_{19}NO_3)4HCl \cdot 9CdCl_2 + 4H_2O$ (21) wurde in strohgelben Nadeln erhalten.

Piperintrijodid, $2(C_{17}H_{19}NO_3)HJ_3$ (22) entsteht beim Zusammenbringen einer heissen, salzsäurehaltigen, alkoholischen Piperinlösung mit wässriger Jod-Jodkaliumlösung. Sehr lange, stahlblaue, metallglänzende Nadeln.

Zersetzungen. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Piperin in eine

Ann. 84, pag. 342. 28) WERTHEIM, Ann. 127, pag. 75. 29) BUCHHEIM, N. Repert. Pharm. 25, pag. 335. 30) BRÜHL, Ber. 1876, pag. 41. 31) KRAUT, Ann. 157, pag. 66. 32) BAEYER u. JÄGER, Ber. 1875, pag. 893. 33) HOFMANN, Ber. 1881, pag. 659. 34) BRÜHL, Ber. 1871, pag. 738. 35) SCHIFF, Gazz. chim. ital. 9, pag. 333. 36) HOFMANN, Ber. 1879, pag. 984. 37) KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 2341. 38) SCHOTTEN, Ber. 1882, pag. 421. 39) LADENBURG, Ber. 1881, pag. 1876. 40) Ders., Ber. 1881, pag. 2406. 41) Ders., Ber. 1881, pag. 1344. 42) RÜGHEIMER, Ber. 1882, pag. 1390. 43) KÖNIGS, Ber. 1882, 1856.

harzige Masse, die sich mit Kalilauge blutroth färbt und damit gekocht Piperidin liefert (23). Beim Kochen mit starker Kalilauge und übermangansaurem Kalium giebt das Piperin seinen ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak aus (24). Das Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Piperin liefert bei der Destillation mit Kalilauge ein nadelförmiges Sublimat, welches in der Kalischmelze in eine mit Eisenchlorid die Phenolreaction gebende Säure übergeführt wird (8). Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert das Piperin Piperidin. Durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge wird es in Piperidin und Piperinsäure gespalten: (8) (25) $C_{17}H_{19}NO_3 + KOH = C_{12}H_9KO_4 + C_5H_{11}N$. Nach der bekannten Constitution der Piperinsäure ist diejenige des Piperins durch die Formel $C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$ auszudrücken und falls man die Auffassung des Piperidins als hexahydrirtes Pyridin als völlig erwiesen betrachten darf, ist somit die Constitution des Piperins vollständig ermittelt.

Piperidin. $C_5H_{11}N$. Durch Spaltung des Piperins entstehende flüchtige Base. Zuerst beobachtet von WERTHEIM (7) als Produkt der trocknen Destillation von Piperin mit Natronkalk, aber für Picolin gehalten. ANDERSON (26) erhielt dann das Piperidin durch Destillation des aus Piperin mit Salpetersäure erhaltenen Harzes mit Kalilauge und stellte die Zusammensetzung fest. CAHOURS (27) gewann es wieder direkt aus dem Piperin durch Erhitzen mit Kalikalk, untersuchte es eingehender und gab ihm seinen Namen, v. BABO u. KELLER (8) führten die Spaltung des Piperins in Piperidin und Piperinsäure aus, welche von STRECKER (25) richtig gedeutet wurde. — Piperidin entsteht auch neben Chavicinsäure aus dem Chavicin, sowie neben Pyrithrinsäure aus dem Pyrathrin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (29).

Darstellung. a) Man unterwirft Piperin mit der zwei- bis dreifachen Menge Natronkalk der trocknen Destillation, scheidet durch Zusatz von festem Aetzkali aus dem Rohdestillat das Piperidin ab und bringt es durch fractionirte Destillation auf den Siedepunkt von 106° (27).

b) Piperin wird mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd und 16—20 Th. absolutem Alkohol 12 Stunden lang gekocht und die von dem ausgeschiedenen piperinsaurem Kalium getrennte Mutterlauge destillirt (8).

c) Das mit Alkohol bereitete Pfefferextract wird mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd, schliesslich unter Zusatz von Wasser, destillirt, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung wieder verdampft, das salzsaure Salz in wenig Wasser gelöst, von beigemengtem Pfefferöl abfiltrirt, durch festes Aetzkali zersetzt und die abgehobene Base rectificirt.

14 Kgrm. weisser und 14 Kgrm. schwarzer Pfeffer lieferten zusammen 350 Grm. reines Piperidin. (28).

Eigenschaften. Farblose, nach Ammoniak und Pfeffer riechende, ätzend schmeckende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss mischbar, unlöslich in gesättigter Kalilauge. Siedep. 106°. Wässrige Piperidinlösung fällt wie Ammoniak die Metallsalze, ein Ueberschuss löst aber Zink- und Kupferhydroxyd nicht wieder auf.

Salze (27). Chlorwasserstoffsaures Piperidin, $C_5H_{11}N \cdot HCl$. Lange, farblose, leicht lösliche, luftbeständige Nadeln des rhombischen Systems. (Ueber die Krystallform dieses und anderer Salze und Doppelsalze des Piperidins und Methylpiperidins vergl. HJORTDAHL, Zeitschr. f. Krystallogr. 3, pag. 299.)

Brom- und jodwasserstoffsaures P. krystallisiren ebenfalls in Nadeln. Salpetersaures P. bildet leicht lösliche Nadeln, schwefelsaures P., $2(C_5H_{11}N)SO_4H_2$, zerfliessliche Krystalle, oxalsaures P., $2(C_5H_{11}N)C_2O_4H_2$, feine Nadeln, piperinsaures P. (8) farblose, seideglänzende Blätter, die an der Luft unter Verlust an Base gelb werden und bei 120° schmelzen.

Nitrosopiperidin, $C_5H_{10}(NO)N$ (27, 28, 38), entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf abgekühltes Piperidin (28), oder besser beim Aufkochen einer verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Lösung von Piperidin mit etwas mehr als der berechneten Menge salpetrigsaurem Kalium (38). — Blassgelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, wenig darin löslich. Siedep. 218°. — Mit Zink und Salzsäure giebt die Verbindung Piperidin und Ammoniak (28). Bei Anwendung von Natriumamalgam entsteht ausserdem eine mit Wasserdämpfen flüchtige, krystallisirbare, bei 58° schmelzende basische Substanz (38). Salzsäuregas bildet mit Nitrosopiperidin in der Kälte zunächst eine farblose Krystallmasse, dann eine dicke Flüssigkeit, anscheinend das neutrale und das saure Salz. Diese bilden indess keine Platindoppelsalze und werden durch Wasser wieder zersetzt.

Mit Schwefelkohlenstoff verbindet sich das Piperidin unter Wärmeentwicklung zu dem aus Alkohol in grossen monoklinen Prismen krystallisirenden piperylsulfocarbaminsaurem Piperidin, $C_5H_{10}N\cdot CS\cdot SNH_2\cdot C_5H_{10}$ (27).

Piperidinharnstoff, $NH_2\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$ (27), entsteht durch Kochen von schwefelsaurem Piperidin und cyansaurem Kalium in wässriger Lösung. Aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirbar. Mit Cyansäure-Methyläther bildet das Piperidin Piperidinmethylharnstoff, welcher, wie die entsprechende Aethylverbindung, in langen Nadeln krystallisirt (27).

Piperylurethan, $C_5H_{10}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (38), entsteht neben salzsaurem Piperidin beim Eintropfen von Chlorkohlensäureäther in Piperidin. Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin fast unlöslich, bei 211° siedend. Es erleidet durch Kochen mit Alkalien oder concentrirter Salzsäure keine Zersetzung. Mit Ammoniak oder Piperidin behandelt, liefert es die betreffenden, in Wasser leicht löslichen Harnstoffe.

Acetylpiperidin (35) (38), $C_2H_3O\cdot NC_5H_{10}$. Aus Acetylchlorid und Piperidin darstellbar. Mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep. 224°.

Oxalpiperidin, $C_2O_2(NC_5H_{10})_2$ (38), durch Erhitzen von Piperidin mit Oxalsäureäther gewonnen, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, aus letzterem in Nadeln krystallisirbar. Es schmilzt bei 90° und siedet oberhalb 360°.

Benzoylpiperidin, $C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$ (27), entsteht aus Benzoylchlorid und Piperidin, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln. Cumoylpiperidin (27) bildet schöne Tafeln.

Wird überschüssiges Piperidin mit α-Chlorpropionsäure-Aethyläther auf 100° erhitzt, so entsteht neben salzsaurem Piperidin der Piperyl-α-Propionsäureäther, $C_5H_{10}N\cdot CH\begin{cases}CH_3\\CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}$, aus dessen Salzsäureverbindung durch Silberoxyd das Piperyl-α-Alanin, $C_5H_{10}N\cdot CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$, gewonnen wurde (30). Letzteres ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt in Prismen, reagirt neutral, bildet mit Säuren und Basen krystallisirbare Verbindungen, mit Goldchlorid ein in Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches Doppelsalz.

Essigpiperidiniumhydroxyd, $N\begin{cases}C_5H_{10}\\C_2H_3O_2\end{cases}$, H_2O (31), bildet sich schon in der Kälte aus Monochloressigsäure und überschüssiger Piperidinlösung. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Piperidins, Schütteln des Rückstands mit Silberoxyd und Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff wird es aus Weingeist in farblosen, glasglänzenden, luftbeständigen rhombischen Prismen erhalten. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist. Unverändert sublimirbar. Sein Chlorid bildet eine strahlige Krystallmasse, die Kupferverbindung schöne, blaue Blätter mit 4 H_2O.

Diazobenzol-Piperidin, $C_6H_5\cdot N:N\cdot NC_5H_{10}$ (32), wurde aus wässrigen Lösungen von Piperidin und salpetersaurem Diazobenzol erhalten. Nach der Destillation mit Wasserdämpfen erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Benzol, Aether oder Petroleumäther gereinigt werden kann. Grosse, gelbliche, nach frischem Brot riechende Krystalle. Schmp. 41°.

Methylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot CH_3$ (27). Die krystallisirbare Jodwasserstoffverbindung entsteht unter äusserst heftiger Einwirkung aus Piperidin und Methyljodid. Die daraus abgeschiedene, in Wasser lösliche Base siedet bei 107° (33). Am besten wird sie durch Destillation des Aethylmethylpiperylammoniumhydroxyds dargestellt (s. u.) (33). Ihr Platindoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder orangefarbenen Tafeln.

Mit überschüssigem Methyljodid bildet das Methylpiperidin bei 100° das schön krystallisirende, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Dimethylpiperylammoniumjodid, $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$ (27) (33), welches sich bei starkem Erhitzen grösstentheils in Methyljodid und Methylpiperidin zersetzt. Das durch Silberoxyd frei gemachte Dimethylpiperylammoniumhydroxyd zersetzt sich bei der Destillation in Wasser und Dimethylpiperidin, $C_5H_9(CH_3)NCH_3$ (33), eine bei 118° siedende, stark alkalische Flüssigkeit. Durch Einwirkung von überschüssigem Salzsäuregas in der Wärme wird aus dieser Base Methylchlorid abgespalten und Methylpiperidin gebildet. Es verbindet sich mit Jod zu einem in Wasser schwer löslichen in Prismen krystallisirenden Jodür, $C_7H_{15}NJ_2$. Diesem werden durch Silberoxyd 2HJ entzogen und so eine Base $C_7H_{13}N$ Dimethylpiperideïn gebildet, welche zwischen 137° und 140° siedet (41). Aus diesen wird durch abermalige Methylirung und Destillation des so gewonnenen Trimethylpiperideïnjodürs mit Kali der Kohlenwasserstoff C_5H_6, das Pirylen, gewonnen. Das Dimethylpiperidin verbindet sich ferner mit Methylenjodid zu dem in Prismen krystallisirenden Körper $C_8H_{17}NJ_2$ (41).

Mit Methyljodid liefert das Dimethylpiperidin Trimethylpiperylammoniumjodid, $C_5H_9(CH_3)N(CH_3)_2J$. Dieses Jodid wird aus seiner wässrigen Lösung durch concentrirte Natronlauge als farbloses, alsbald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Mit Silberoxyd behandelt giebt es das Trimethylpiperylammoniumhydroxyd, dessen Lösung sich ohne Zersetzung in Siedehitze concentriren lässt, beim vollständigen Verkochen aber in flüchtige Produkte, nämlich zum Theil in Dimethylpiperidin und Methylalkohol, zum grösseren Theil in Wasser, Trimethylamin und Piperylen, (C_5H_8) (33), zerfällt.

Aethylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_2H_5$ (27), wird wie die Methylbase erhalten. Siedep. 128°. Aus der concentrirten Lösung seines in glänzenden Nadeln krystallisirenden salzsauren Salzes fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, welches aus Weingeist in orangefarbenen Prismen krystallisirt.

Diäthylpiperylammoniumjodid krystallisirt nicht, während das Chlorid zerfliessliche Krystallschuppen und mit Platinchlorid ein krystallinisches, schwer lösliches Doppelsalz bildet. Aus dem Jodid wurde das Diäthylpiperylammoniumhydroxyd als stark alkalische, zerfliessliche Krystallmasse erhalten, die sich in starker Hitze unter Bildung von Aethylpiperidin und Aethylen zersetzt (27). Das aut entsprechende Weise darstellbare Methyläthylpiperylammoniumhydroxyd zerfällt bei der Destillation in gleiche Moleküle Methylpiperidin, Aethylen und Wasser (33). Mit Methylenjodür verbindet sich das Aethylpiperidin zu dem in Prismen krystallisirenden Jodür $C_8H_{17}NJ_2$.

Amylpiperidin (27) (38) entsteht beim Erwärmen von Piperidin mit Amyljodid (27), oder mit Amylbromid und wässriger Kalilauge (38). Es siedet bei 188° und ist weniger löslich in Wasser als die Methyl- und Aethylbase. Das Platindoppelsalz wird zunächst als dunkel orangerothes, später krystallinisch erstarrendes Oel gefällt.

Methylamylpiperidin (38). Das Amylpiperidin vereinigt sich mit Methyljodid unter starker Erwärmung. Das Methylamylpiperylammoniumjodid, $C_5H_{10}N\cdot C_5H_{11}\cdot CH_3J$, krystallisirt aus heissem absoluten Alkohol in derben Prismen, die bei 195° schmelzen. Die durch Silberoxyd daraus frei gemachte Ammoniumbase zersetzt sich beim Erhitzen nicht wie die entsprechende Methyläthylbase in Methylpiperidin und einen Kohlenwasserstoff, sondern in Wasser und Methylamylpiperidin, $C_5H_9N\cdot C_5H_{11}\cdot CH_3$. Letzteres ist eine etwas ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und wenig darin löslich, bei 190—193° unverändert destillirbar. Sein salzsaures Salz ist sehr hygroskopisch. Das Platindoppelsalz schmilzt schon unter siedendem Wasser, trocken bei 140°. Mit Methyljodid verbindet sich das Methylamylpiperidin zu einem krystallinischen Additionsprodukt.

Benzylpiperidin, $C_5H_{10}N\cdot C_7H_7$ (38), entsteht unter heftiger Reaction aus Benzylchlorid und Piperidin. Leichter als Wasser und darin fast unlöslich. Siedep. 245°. Mit Methyljodid vereinigt es sich zu Methylbenzylpiperylammoniumjodid, welches aus heissem, absoluten Alkohol in derben Prismen krystallisirt. Die daraus durch Silberoxyd frei gemachte Ammoniumbase zerfällt beim Erhitzen wesentlich in derselben Weise, wie die Methylamylverbindung, nämlich in Wasser und das bei ungefähr 245° siedende Methylbenzylpiperidin, $C_5H_9N\cdot CH_3\cdot C_7H_7$. Dieses verbindet sich wieder mit Methyljodid, und die aus dem so entstehenden Jodid abge-

schiedene Ammoniumbase zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Piperylen und Benzyldimethylamin.

Aethylendipiperidin. $(C_5H_{10}N)_2 \cdot C_2H_4$ (34). Das aus Piperidin und Aethylenbromid entstehende bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt in rhombischen Täfelchen und liefert mit Kalilauge die freie Base als eine bei 263° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte zu einer bei + 4° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Mit überschüssigem Aethylenbromid bildet diese in der Wärme das Diäthylendipiperylammoniumbromid, $(C_5H_{10})_2 \cdot (C_2H_4)_2 \cdot N_2Br_2$, aus welchem durch Silberoxyd die entsprechende Ammoniumbase erhalten wird. Letztere liefert bei der Destillation wieder Aethylendipiperidin (34).

Piperäthylalkin. $C_5H_{10}N \cdot C_2H_4 \cdot OH$ (39). Das krystallisirbare salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Piperidin mit Aethylenchlorhydrin auf 100°. Die durch Kali daraus abgeschiedene Base ist eine farblose, mit Wasser mischbare, bei 199° siedende Flüssigkeit.

Piperpropylalkin, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_6 \cdot OH \cdot$ (39 40), in entsprechender Weise gewonnen, siedet bei 194°.

Dipiperallylalkin, $(C_5H_{10}N)_2 \cdot C_3H_5 \cdot OH$ (39), aus Piperidin und Dichlorhydrin erhalten, siedet unter geringer Zersetzung zwischen 280 und 290°.

Zersetzungen des Piperidins. Wird eine concentrirte Lösung von salzsaurem Piperidin mit sehr überschüssigem Brom auf 200—220° erhitzt, so ensteht neben etwas Bromoform und verschiedenen bromirten Basen eine durch Wasser fällbare krystallinische, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigende Substanz von der Formel, $C_5H_3Br_2NO$. Sie bildet vielseitige Sterne, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in concentrirter Salzsäure, Ammoniak und Natronlauge. HOFMANN (36) nimmt an, dass diese Substanz zu dem Pyridin, C_5H_5N, in der durch die Schreibweise, $C_5H_2Br_2(OH)N$, ausgedrückten Beziehung stehe.

Durch Erhitzen von trocknem salzsauren Piperidin mit überschüssigem Brom auf 180° erhielt SCHOTTEN (38) dasselbe Dibrompyridin, welches sich auch durch Bromiren des Pyridins gewinnen lässt.

Schon früher wurde durch die von KÖNIG's (37) ausgeführte Oxydation des Piperidins zu Pyridin ein naher Zusammenhang dieser beiden Basen festgestellt. Diese Oxydation gelingt am besten durch andauerndes Erhitzen des Piperidins mit concentrirter Schwefelsäure auf 300°. Sie kann ausserdem durch Silberoxyd, anscheinend auch durch Ferridcyankalium, bewirkt werden. Andererseits soll Pyridin durch Zinn und Salzsäure in Piperidin übergehen (43).

Auf Grund dieses Resultates gilt das Piperidin für hexahydrirtes Pyridin (37), wenn auch noch nicht alle Bedenken gegen diese Auffassung gehoben sind (36).

Chavicin ist eine dem Piperin chemisch ähnliche, neben diesem im schwarzen Pfeffer vorkommende Substanz von BUCHHEIM (29) genannt worden. Sie lässt sich aus dem weingeistigen Pfefferextract durch Aether ausziehen und bildet eine amorphe dickflüssige Masse von sehr scharfem Pfeffergeschmack, die in Wasser leichter löslich ist, als das Piperin und bei der Spaltung durch alkoholische Kalilauge ebenfalls Piperidin, aber daneben anstatt der Piperinsäure die amorphe »Chavicinsäure« liefert.

Urticaceae.

Lupulin. Aus dem Hopfen (den unbefruchteten weiblichen Blüthenkätzchen von *Humulus Lupulus* L.) erhielt GRIESSMAYER (Dingl. polytechn. Journ. 212, pag. 67) — meistens neben Trimethylamin ein von ihm als Lupulin bezeichnetes flüssiges, mit Wasserdämpfen flüchtiges, Alkaloid. (Mit diesem Namen wird sonst das von dem Hopfen abgeklopfte und gesiebte, aus den körnigen, klebrigen Drüsen der Kätzchen bestehende Hopfenmehl bezeichnet, welches arzeneiliche Verwendung findet.)

Darstellung. Wässriges Hopfenextract wurde mit gebrannter Magnesia versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt, das mit Salzsäure neutralisirte Destillat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung krystalli-

sirte das salzsaure Trimethylamin grösstentheils heraus. Die Mutterlauge wurde alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. — Auch aus normalem Bier kann das Lupulin isolirt werden. (Zeitschr. anal. Ch. 1880, pag. 105)

Eigenschaften. Stark alkalische Flüssigkeit von betäubendem, an Coniin erinnerndem Geruch und laugenhaftem, nicht bitterem Geschmack. Reactionen: Phosphormolybdänsäure erzeugt einen anfangs weissen, dann gelben Niederschlag, dessen Farbe auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak in Grün und Blau übergeht, worauf ein grössrer Ueberschuss von Ammoniak mit blauer Farbe löst.

Es ist darauf hingewiesen worden, dass das Lupulin das mehrfach im Bier aufgefundene »dem Colchicin ähnliche« Alkaloid sein dürfte. (Vergl. Zeitschr. anal. Ch. 16, pag 116; 18, pag. 129.)

Cannabinin. PREOBRASCHENSKY (Ber. 1876, pag. 1024) fand in dem aus dem indischen Hanf *(Cannabis sativa var. indica)* bereiteten Haschisch ein dem Nicotin ähnliches Alkaloid. Darauf hin wurde dieses Alkaloid von SIEBOLD und BRODBURY (Pharm. J. Trans. (3) 590, pag. 326) wesentlich nach dem für die Darstellung von Coniin üblichen Verfahren aus der genannten Pflanze gewonnen und Cannabinin genannt. Es ist eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, die über Schwefelsäure allmählich zu einer firnissartigen Masse eintrocknet. Platinchlorid giebt eine in heissem Wasser lösliche, gelbe Fällung. Auch durch Gerbsäure, Jod- Jodkalium und Chlorwasser werden Niederschläge erzeugt. Concentrirte Mineralsäuren geben keinerlei Färbung.

Euphorbiaceae*).

Buxin. $C_{18}H_{21}NO_3$. Das Buxin wurde 1830 von FAURÉ in der Rinde des Buchsbaums *(Buxus sempervirens* L.) entdeckt. Es gehört zu den durch verschiedene Pflanzenfamilien verbreiteten Alkaloiden. Aus verschiedenen Pflanzen gewonnen wurde es früher mit verschiedenen Namen bezeichnet.

RODIE (2) fand es 1834 in der als Färbemittel benutzten Bibirurinde, die von einem in Guyana wachsenden, zur Familie der Laurineen gehörenden Baume, *Nectandra Rodiaei* SCHOMB. stammt. Er nannte es Bebeerin (Bibirin). Von MACLAGAN und TILLEY (3, 4) später von PLANTA (5) wurde diese Base näher untersucht. WALZ (6) erklärte 1860 das Bebeerin für identisch mit dem Buxin. WIGGERS (7) isolirte 1838 das Alkaloid der von *Cissampelos Pareira* L. oder nach FLÜCKIGER von *Botryopsis platiphylla* ST. HIL. (Fam. *Menispermeae)* stammenden Pareirarinde und nannte es Pelosin. Nachdem dasselbe namentlich von BÖDECKER (8) näher untersucht worden war, wurde es von FLÜCKIGER (9) 1869 als ebenfalls identisch mit dem Buxin erkannt und auch in der wirklichen *Cissampelos*-Rinde und Wurzel aufgefunden.

Zusammensetzung. WALZ (6) stellte nach seiner Analyse des Buxins aus Buxus die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ auf. Dieselbe Formel gab v. PLANTA (5) für das Bebeerin, nachdem früher MACLAGAN und TILLEY (4) die Zusammensetzung $C_{17\frac{1}{2}}H_{20}NO_3$ gefunden hatten. BÖDEKER (8) legte dem »Pelosin« die Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ bei, und ebenso erwies sich das von FLÜCKIGER aus wirklicher *Cissampelos*-Wurzel erhaltene Alkaloid zusammengesetzt (9).

Für die Darstellung aus Buxus (10—12) werden nach BARBAGLIA die Blätter und grünen Zweige dieser Pflanze mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der Auszug mit Kalk oder Soda gefällt. Den getrockneten Niederschlag zieht man mit absolutem Alkohol aus, de-

1) FAURÉ, Journ. de Pharm. [2] 16, pag. 432. 2) RODIE, Ann. 48, pag. 106. 3) MACLAGAN, Ann. 48, pag. 109. 4) MACLAGAN und TILLEY, Ann. 55, pag. 105. 5) v. PLANTA, Ann. 77, pag. 333. 6) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 14, pag. 15. 7) WIGGERS, Ann. 33, pag. 81. 8) BÖDEKER, Ann. 69, pag. 53. 9) FLÜCKIGER, N. Jahrb. Pharm. 31, pag. 257. 10) COUERBE, Ann. 12, pag. 251. 11) TROMMSDORFF, N. Journ. Pharm. 25, 2, pag. 66. 12) BARBAGLIA, Ber. 1871, pag. 757. 13) WILLIAMS, Journ. pr. Ch. 76, pag. 382. 14) PAVESI und ROTONDI, Gazz. chim. ital. 1874, pag. 193. 15) TUSON, Chem. soc. J. [2] 2, pag. 195. 16) WAYNE, Pharm. J. Trans. [3] 4, pag. 749. 17) WERNER, Chem. Centralbl. 1870, pag. 448. 18) TUSON, Chem. news, 22, pag. 229. 19) REICHARDT, Chem. Centralbl. 1863, pag. 65. 20) Ders. Journ. pr. Ch. 104, pag. 301. 21) SCHMIDT, Ann. 193, pag. 73.

stillirt diesen ab, behandelt den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, um das in Alkohol unlösliche schwefelsaure Parabuxin zu entfernen, dampft das Filtrat ein und fällt das Buxin aus der wässerigen Lösung seines schwefelsauren Salzes bei 40—50° durch überschüssiges kohlensaures Natrium. Der gewaschene Niederschlag wird in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Kohlensäure gelöst. Die Lösung wird erwärmt, bis sich das verunreinigende Harz ausgeschieden hat, worauf das gelöst gebliebene Buxin durch Ammoniak völlig weiss gefällt wird.

Eigenschaften. Lockeres, amorphes, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver von langsam hervortretendem bitterem Geschmack, löslich in 6600 Th. kaltem, in 1800 Th. siedendem Wasser (6), leicht löslich in Alkohol, Benzol und namentlich in Chloroform und Aceton, weniger leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Rechtsdrehend. Die Lösungen reagiren stark alkalisch.

Das lufttrockene Buxin verliert bei 100° 28,8% Wasser, sintert bei 145—148° zu einer othbraunen Masse zusammen, die sich in höherer Temperatur verflüssigt, ohne zu sublimiren. (9).

Reactionen. In der Lösung des Buxins in verdünnter Essigsäure erzeugen Salpeter, phosphorsaures Natrium, Jodkalium, Salpetersäure, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumplatincyanür reichliche weisse Niederschläge, von denen nur der durch das letztgenannte Fällungsmittel erzeugte mikrokrystallinisch ist. Gelbliche bis gelbe, ebenfalls amorphe Fällungen entstehen durch gelbes oder rothes Blutlaugensalz, neutrales chromsaures Kalium und Platinchlorid. Phosphormolybdänsäure fällt aus stark saurer Lösung einen gelblichen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag.

Ammoniak, Alkalien und ihre kohlensauren Salze fällen voluminöses, wasserhaltiges Buxin, welches in überschüssiger Kalilauge, sowie in freier Kohlensäure leicht löslich ist.

Die Salze des Buxins sind nicht krystallisirbar. Sie schmecken sehr stark bitter. Das blassgelbe, amorphe Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $2(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$ (8, 9).

Bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd giebt das Buxin Methylamin, Dimethylamin und eine Pyrrolbase (13).

Parabuxin $C_{24}H_{48}N_2O$. Von B. PAVIA als Nebenprodukt bei der Darstellung von Buxin aus Buxus erhaltenes, von PAVESI und ROTONDI (14) untersuchtes Alkaloid. Das schwefelsaure Salz $C_{24}H_{48}N_2O \cdot SO_4H_2$, welches aus heissem Wasser in farblosen, amorphen Warzen erhalten wird, unterscheidet sich von dem schwefelsauren Buxin durch seine Unlöslichkeit in Weingeist. Das salzsaure Salz $C_{24}H_{48}N_2O \cdot 2HCl$ bildet mikroskopische Nadeln, das salpetersaure perlmutterglänzende Schuppen. Durch Alkalien wird das Parabuxin aus seinen Salzlösungen gallertartig gefällt.

Ricinin. Eine von TUSON (15) 1864 im Samen von *Ricinus communis* L. entdeckte, nach WAYNE (16) auch in den Blättern dieser Pflanze vorkommende Base. Sie krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Prismen oder Tafeln von schwach bitterem Geschmack. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Stickstoffgehalt 20,79%.

Vergl. über die Existenz des Ricinins: (17) (18).

(*Mercurialin* hat REICHARDT (19) (20) eine aus *Mercurialis annua* L. und *M. perennis* L. erhaltene flüchtige Base von der Zusammensetzung CH_5N genannt, die später als identisch mit Methylamin erkannt wurde [21]).

Chenopodiaceae.

Chenopodin, von REINSCH 1863 aus *Chenopodium album* L. isolirt (N. Jahrb. Pharm. 20, pag. 268; 27, pag. 193) war allem Anschein nach Leucin. (v. GORUP, Ber. 1874, pag. 147).

Betaïn, $C_5H_{11}NO_2$, im Saft der Zuckerrübe enthalten, ist identisch mit Oxyneurin. (SCHEIBLER, Ber. 1869, pag. 292; 1870 pag. 155).

Laurineae.

Nectandrin haben MAGLAGAN u. GAMGEE (Pharm. J. Trans. 1869, 11, pag. 19.) ein Alkaloid genannt, welches sie neben zwei noch weniger untersuchten in dem Holz von *Nectandra Rodiaei* SCHOMB. auffanden. (Die Rinde des Baumes enthält Buxin). Weisses, amorphes Pulver von sehr bitterem Geschmack, unter siedendem Wasser schmelzend, erst in 250 Th. Aether löslich, leicht löslich in Chloroform. Mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Braunstein giebt es eine anfangs grüne, dann rein violette Färbung. Die Analyse führte zur Formel $C_{20}H_{23}NO_4$.

Monimiaceae.

Atherospermin. Von ZEYER 1861, aus der Rinde von *Atherospermum moschatum*, einer südaustralischen Drogue, gewonnen. (Viertelj. Pharm. 10, pag. 504.)

Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleizucker ausgefällt, das entbleite Filtrat mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Weingeist aufgenommen, der Verdampfungsrückstand dieser Lösung in verdünnter Salzsäure gelöst, der jetzt durch Ammoniak erzeugte Niederschlag nach dem Trocknen in Schwefelkohlenstoff gelöst und nach dem Verdunsten des letzteren nochmals aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen.

Weisses, amorphes Pulver von rein bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform.

Es schmilzt bei 128° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines an Trimethylamin erinnernden Geruchs.

Das Atherospermin reducirt Jodsäure. Seine farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit chromsaurem Kalium grün. Die Salze sind amorph.

Boldin. Alkaloid aus den Blättern des in Chile einheimischen Baumes *Peumus boldus* BAILLON. Von BOURGOIN u. VERNE (Bull. soc. chim. [2] 18, pag. 481) 1872 entdeckt.

Amorph, löslich in Alkohol und Aether. Es färbt sich mit Salpeterschwefelsäure blutroth.

Compositae.

Anthemin. (?) Eine angeblich in dem in Weingeist unlöslichen Theil des wässrigen Extracts aus *Anthemis arvensis* L. enthaltene, durch Ammoniak fällbare Base. (PATTONE, Journ. de Pharm. [3] 35, pag. 198).

Eupatorin. (?) Angeblich in den Blättern und Blüthen von *Eupatorium cannabinum* L. enthaltenes Alkaloid. Weisses, bitter schmeckendes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

(RIGHINI, Journ. de Pharm. [2] 14, pag. 623.)

Baccarin. (?) Angebliches Alkaloid aus der in Uruguay einheimischen *Baccharis cordifolia* LAM.

ARRATA (Pharm. J. Trans. [3] 10, pag. 6) gewann es aus der getrockneten Pflanze durch Ausziehen mit warmem Wasser, Verdampfen des Auszugs mit Kalk oder Magnesia und Ausziehen des Rückstands mit Amylalkohol, der beim Verdunsten die Base in mikroskopischen Krystallen zurückliess. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, am leichtesten in Amylalkohol. Sie giebt die allgemeinen Fällungsreactionen der Alkaloide.

Lobeliaceae.

Lobelin. Nachdem unter diesem Namen von REINSCH (Jahrb. Pharm. 5, pag. 292) und von PEREIRA (Chem. Gaz. 1843, pag. 521) gummiartige, nicht basische Substanzen aus der *Lobelia inflata* L. beschrieben worden waren, wurde er später einer von BASTIK (Pharm. J. Trans. 10, pag. 217) aus dem Kraut, von PROCTER (Ebend. pag. 456) aus dem Samen jener Pflanze isolirten Base beigelegt. (Vergl. auch MAYER, Viertelj. Pharm. 15, pag. 233). Das Lobelin ist eine ölartige, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, schwach gewürzhaftem Geruch und stechend tabakähnlichem Geschmack, stark narkotisch wirkend, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure krystallisirbare Salze.

Rubiaceae.

*China-Alkaloide**).

Die gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts zuerst nach Europa gekommenen Chinarinden stammen von verschiedenen Arten der Gattung *Cinchona*, Bäumen,

*) 1) VAN DER BURG, Zeitschrift anal. Ch. 4, pag. 273. 2) CARLES, Journ. de Pharm. [4] 12, pag. 81. 3) CLAUS, Viertelj. Pharm. 13, pag. 244. 4) RABOURDIN, Compt. rend. 31, pag. 782. 5) HAGER, Zeitschr. anal. Ch. 8, pag. 477. 6) DE VRIJ, Jahresber. 1873, pag. 787. 7) REICHARDT, Chem. Centralbl. 1855, pag. 631. 8) DE VRIJ, Pharm. J. Trans. [3] 4, pag. 181, 869. 9) JOBST, Ber. 1873, pag. 1129. 10) CARLES, Pharm. J. Trans. [3] 3, pag. 643, 723. 11) STÖDER, Arch. Pharm. 213, pag. 243. 12) HOWARD, Pharm. J. Trans. [3] 8, pag. 1. 13) GOMEZ, Edinb. med. surg. Journ. 1811, Octb., pag. 420. 14) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. 15, pag. 291.

welche sämmtlich in Süd-Amerika einheimisch sind und zwar am Ostabhang der Anden zwischen 10° N. und 20° S. Br. vorkommen. Seit einigen Jahrzehnten

15) Dies., Ebend. pag. 357. 16) PELLETIER u. DUMAS, Ebend. 24, pag. 169. 17) LIEBIG, POGGEND. Ann. 21, pag. 23. 18) Ders., Ann. 26, pag. 47. 19) REGNAULT, Ebend. 26, pag. 11; 29, pag. 58. 20) LAURENT, Ann. 62, pag. 98. 21) STRECKER, Ann. 91, pag. 155. 22) THIBOUMERY, Journ. de Pharm. 16, pag. 369. 23) CLARK, Dingl. polytechn. J. 156, pag. 78. 24) HERRMANN, Schweigg. Journ. 42, pag. 358. 25) HENRY u. PLISSON, Ann. chim. phys. [2] 35, pag. 166. 26) CASSOLA, Journ. de Pharm. [2] 15, pag. 167. 27) HERRING, Journ. pr. Ch. 62, pag. 505. 28) STRATHING, Repert. Pharm. 15, pag. 139. 29) RABOURDIN, Viertelj. Pharm. 11, pag. 219. 30) HESSE, Ann. 135, pag. 325. 31) Ders., Ann. 166, pag. 217. 32) OUDEMANS, Ber. 1873, pag. 1165. 33) VAN HEIJNINGEN, Chem. Centralbl. 1850, pag. 90. 34) HANAMANN, Viertelj. Pharm. 12, pag. 526. 35) HESSE, Ann. 176, pag. 205. 36) SESTINI, Zeitschr. anal. Chem. 6, pag. 359. 37) REGNAULD, Pharm. J. Trans. [3] 5, pag. 602. 38) OUDEMANS, Arch. néerland. 9, pag. 285. 39) BOEKE, Ber. 1873, pag. 489. 40) STOKES, Chem. soc. J. [2] 7, pag. 147. 41) MORREN, Ber. 1869, pag. 556. 42) BRANDES, Arch. Pharm. 13, pag. 65. 43) FLÜCKIGER, Ebend. 201, pag. 111. 44) VOGEL, Ann. 73, pag. 221; 84, pag. 122. 45) DUFLOS, Schweigg. Journ. 62, pag. 312. 46) LATOUR, Journ. de Pharm. [4] 12, pag. 91. 47) MACDONALD, Pharm. J. Trans. [3] 3, pag. 406. 48) BOILLE, Journ. de Pharm. [4] 20, pag. 181. 49) WINCKLER, Jahrb. Pharm. 20, pag. 321. 50) BAUER, Arch. Pharm. 205, pag. 295. 51) ELDERHORST, Ann. 74, pag. 79. 52) TICHBORNE, Chem. news 16, pag. 111. 53) BÖDEKER, Ann. 71, pag. 60; DAUBER, Ebend., pag. 65. 54) SERULLAS, Ann. 22, pag. 127. 55) LANGLOIS, Ann. chim. phys. [3] 34, pag. 274. 56) HESSE, Ber. 1880, pag. 1519. 57) JOBST u. HESSE, Ann. 119, pag. 361. 58) COWNLEY, Pharm. J. Trans. [3] 7, pag. 189. 59) HESSE, Arch. Pharm. 213, pag. 490. 60) KERNER, Zeitschr. anal. Chem. 1, pag. 150. 61) Ders., Arch. Pharm. 213, pag. 186. 62) HESSE, N. Jahrb. Pharm. 40, pag. 129. 63) Ders., Ann. 205, pag. 217. 64) ROBIQUET, Ann. chim. phys. [2] 17, pag. 316. 65) HJORTDAHL, Zeitschr. Krystallogr. 3, pag. 302. 66) WINCKLER, Jahrb. Pharm. 15, pag. 281. 67) WETHERILL, Ann. 66, pag. 150. 68) HOW, Chem. Centralbl. 1855, pag. 93. 69) HEEREN, POGGEND. Ann. 7, pag. 193. 70) GERHARDT, Journ. de Pharm. 14, pag. 52. 71) ANDERSON, Ann. 66, pag. 59. 72) SMITH, Amer. J. Pharm. 31, pag. 285; 32, pag. 410, 73) ANDRÉ, Journ. de Pharm. [3] 41, pag. 341. 74) LANGLOIS, Ann. chim. phys. [3] 41, pag. 89. 75) WERTHEIM, Ann. 73, pag. 210. 76) BONAPARTE, Journ. pr. Ch. 30, pag. 305, 314. 77) SCHWARZENBACH, Viertelj. Pharm. 8, pag. 518. 78) STALMANN, Ann. 147, pag. 129. 79) ARPPE, Journ. pr. Ch. 53, pag. 334. 80) PASTEUR, Ann. chim. phys. [3] 38, pag. 477. 81) MANDELIN, Arch. Pharm. 215, pag. 129. 82) DOTTO-SCRIBANI, Gazz. chim. ital. 9, pag. 283. 83) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 5, pag. 552. 84) ANDREAE, Ebend. 10, pag. 382. 85) AUSTEN, Pharm. J. Trans. [3] 3, pag. 1016. 86) JOBST, N. Repert. Pharm. 24, pag. 193. 87) KARMRODT, Ann. 81, pag. 170. 88) BAUP, Ann. chim. phys. [2] 51, pag. 70. 89) CAREY LEA, Sillim. amer. J. 26, pag. 379. 90) ROSZNYAY, Pharm. Centralh. 16, pag. 1106. 91) LINTNER, N. Repert. Pharm. 1, pag. 411. 92) REGNAULD, Journ. de Pharm. [4] 19, pag. 5; 20, pag. 9. 93) JOBST, Arch. Pharm. 212, pag. 331. 94) HINTERBERGER, Ann. 77, pag. 201. 95) GRÄFINGHOFF, Journ. pr. Ch. 95, pag. 221. 96) WILL, Ann. 42, pag. 111. 97) DOLLFUS, Ann. 65, pag. 212. 98) HESSE, Ann. 181, pag. 48, 53. 99) JOBST u. HESSE, Ann. 180, pag. 248. 100) COTTON, Bull. soc. chim. [2] 24, pag. 535. 101) DRYGIN, Russ. Zeitschr. Pharm, 17, pag. 449. 102) SCHMIDT, Ber. 1875, pag. 1274. 103) SCHÜTZENBERGER, Journ. pr. Ch. 74, pag. 227. 104) HOWARD, Chem. soc. J. [2] 11, pag. 1177. 105) SCHÜTZENBERGER, Journ. pr. Ch. 75, pag. 124. 106) KERNER, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 593. 107) PELLETIER, Ann. chim. phys. [2] 63, pag. 184. 108) BAUER, Arch. Pharm. 205, pag. 214. 109) HERAPATH, Philos. Mag. [4] 3, pag. 161; 4, pag. 186. 110) JÖRGENSEN, Journ. pr. Ch. [2] 14, pag. 213, 356. 111) Ders., Ebend., [15] pag. 65. 112) WRIGHT u. BECKETT, Ber. 1876, pag. 508. 113) HESSE, Ann. 205, pag. 315. 114) CLAUS u. BOTTLER, Ber. 1881, pag. 80. 115) CLAUS u. BÄTCKE, Ber. 1880, pag. 2194. 116) CLAUS u. MALLMANN, Ber. 1881, pag. 76. 117) SKRAUP, Monatsh. f. Ch. 2, pag. 610. 118) JÖRGENSEN, Journ. pr. Ch. [2] 3, pag. 145.

werden namentlich auf Java und in Britisch-Indien einige dieser *Cinchona*-Arten für die Gewinnung der Rinde cultivirt.

119) PASTEUR, Compt. rend. 37, pag. 110. 120) GERHARDT, Revue scientif. 10, pag. 186. 121) WISCHNEGRADSKY u. BUTLEROW, Ber. 1878, pag. 1254; 1879, pag. 2094. 122) SCHÜTZENBERGER, Journ. pr. Ch. 75, pag. 254. 123) ANDRÉ, Ann. chim. phys. 71, pag. 195. 124) PELLETIER, Ann. 29, pag. 48. 125) BRANDES u. LEBER, Arch. Pharm. 16, pag. 259. 126) ZORN, Journ. pr. Ch. [2] 8, pag. 279. 127) BRETT, Journ. de Pharm. [3] 27, pag. 116. 128) MARCHAND, Journ. chim. méd. 10, pag. 362. 129) SKRAUP, Ber. 1879, pag. 232, 1104. 130) Ders., Monatsh. f. Ch. 2, pag. 587. 131) WEIDEL u. SCHMIDT, Ber. 1879, pag. 1146. 132) WANKLYN u. CHAPMAN, Chem. soc. J. [2] 6, pag. 161. 133) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ber. 1877, pag. 1936. 134) Dies., Ber. 1879, pag. 158. 135) Dies., Ber. 1880, pag. 61, 152. Ann. 204, pag. 84. 136) RAMSAY u. DOBBIE, Chem. soc. J. 35, pag. 189. 137) GERHARDT, Ann. 44, pag. 280. 138) HLASIWETZ, Ann. 77, pag. 49. 139) SKRAUP, Wien. akad. Ber. 1878, Juli; Ber. 1878, pag. 1516. 140) CLAUS, Ber. 1878, pag. 1820. 141) CAVENTOU u. WILLM, Ann. Supplem. 7, pag. 247. 142) HESSE, Ann. 205, pag. 211. 143) Ders., Ann. 122, pag. 226. 144) OUDEMANS, Ann. 166, pag. 75. 145) HESSE, Ann. 166, pag. 257. 146) Ders., Ann. 176, pag. 228. 147) OUDEMANS, Ann. 182, pag. 44. 148) STODDART, Pharm. J. Trans. [2] 6, pag. 241. 149) LAURENT, Ann. 69, pag. 9. 150) Ders., Ann. chim. phys. [3] 24, pag. 303. 151) PELLETIER, Ann. 22, pag. 126. 152) SERULLAS, Ann. chim. phys. [2] 45, pag. 274. 153) BAUP, Ann. chim. phys. 27, pag. 323. 154) SCHABUS, Bestimmung d. Krystallgestalten. Wien 1855, pag. 179. 155) CAILLOT, Ann. chim. phys. 42, pag. 263. 156) HINTERBERGER, Ann. 82, pag. 311. 157) GALLETLEY, N. Edinb. phil. J. 4, pag. 94. 158) GROVES, Chem. soc. J. 11, pag. 97. 159) DELFFS, N. Jahrb. Pharm. 21, pag. 31. 160) MARTIUS, Ann. 117, pag. 376. 161) BILL, Journ. pr. Ch. 75, pag. 484. 162) SELIGSOHN, Chem. Centralbl. 1861, pag. 231. 163) KEMP, Repert. Pharm. 71, pag. 264. 164) SCHÜTZENBERGER, Ann. 108, pag. 348. 165) ROCHLEDER u. GINSE, Wien. akad. Anz. 1874, pag. 14. 166) ROCHLEDER u. STRAUSS, Ebend. 1874, pag. 119. 167) SKRAUP, Ber. 1878, pag. 1516. 168) SCHÜTZENBERGER, Journ. pr. Ch. 74, pag. 76. 169) STRECKER, Ann. 123, pag. 379. 170) A. KOPP, Arch. Pharm. 209, pag. 34. 171) LAURENT, Compt. rend. 20, pag. 1588. 172) FILETI, Ber. 1879, pag. 423. 173) HESSE, Ann. 174, pag. 340. 174) SKRAUP, Ber. 1879, pag. 1107. 175) KÖNIGS, Ber. 1880, pag. 285. 176) LAURENT, Ann. 72, pag. 305. 177) SKRAUP, Ann. 201, pag. 291. 178) STAHLSCHMIDT, Ann. 90, pag. 218. 179) CLAUS u. MÜLLER, Ber. 1880, pag. 2290. 180) CLAUS u. KEMPERDICK, Ber. 1880, pag. 2286. 181) CLAUS u. TREUPEL, Ber. 1880, pag. 2294. 182) PASTEUR, Compt. rend. 37, pag. 110. 183) HESSE, Ann. 178, pag. 253. 184) WILLIAMS, Journ. pr. Ch. 66, pag. 334. 185) DE CONINCK, Bull. soc. chim. [2] 34, pag. 210. 186) WISCHNEGRADSKY, Ber. 1879, pag. 1480. 187) Ders., Ber. 1880, pag. 2318. 188) WEIDEL, Ann, 173, pag. 76. 189) Ders., Wien. akad. Ber. [II.] 72, pag. 1. 190) KÖNIGS, Ber. 1879, pag. 97. 191) Ders., Ber. 1881, pag. 1852. 192) VAN HEIJNINGEN, Ann. 72, pag. 302. 193) HLASIWETZ, Ann. 77, pag. 49. 194) HESSE, Ber. 1877, pag. 2149; Ann. 192, pag. 189, 362. 195) Ders., Ann. 146, pag. 357. 196) DE VRIJ, Journ. de Pharm. [3] 31, pag. 183, 369. 197) Ders., Jahresber. 1866, pag. 473. 198) PASTEUR, Compt. rend. 34, pag. 26. 199) HESSE, Ber. 1877, pag. 2152. 200) Ders., Ber. 1879, pag. 425. 201) Ders., Ber. 1878, pag. 1162. 202) STENHOUSE, Ann. 129, pag. 15. 203) HERAPATH, Phil. Mag. [4] 14, pag. 324. 204) FORST u. BÖHRINGER, Ber. 1881, pag. 1954. 205) RENNIE, Chem. soc. J. 1881, 1, pag. 469. 206) HESSE, Ber. 1881, pag. 1890. 207) WINCKLER, Repert. Pharm. 85, pag. 392; 98, pag. 384; 99, pag. 1. 208) LEERS, Ann. 82, pag. 147. 209) HENRY u. DELONDRE, Journ. de Pharm. 19, pag. 623. 210) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 5, pag. 511. 211) MENGADURQUE, Compt. rend. 27, pag. 221. 212) DE VRIJ, Pharm. J. Trans. [3] 4, pag. 121. 213) HESSE, Ann. 205, pag. 197. 214) CLAUS u. WELLER, Ber. 1881, pag. 1921. 215) HESSE, Ber. 1881, pag. 1888, 1890. 216) CLAUS, Ber. 1881, pag. 413. 217) OUDEMANS, Arch. néerland. 10, pag. 193. 218) HESSE, Ann. 147, pag. 241. 219) OUDEMANS, Arch. néerland. 12, pag. 55. 220) HESSE, Ann. 182, pag. 160. 221) CLAUS u. BOCK, Ber. 1880, pag. 2191. 222) CLAUS u. DANNENBAUM, Ber. 1880, pag. 2187. 223) SKALWEIT, Ann. 172, pag. 103. 224) HESSE, Ber. 1878, pag. 1520. 225) SKRAUP, Ann. 199, pag. 359. 226) CLAUS, Ber. 1880, pag. 2184.

Alle echten, von *Cinchona*-Arten abstammenden Chinarinden enthalten an charakteristischen Bestandtheilen ausser der Chinasäure, eigenthümlichen Gerbsäuren und deren Zersetzungsprodukten verschiedene Alkaloide, denen die Rinden ihre fiebervertreibende Wirkung verdanken.

Als »falsche Chinarinden« pflegt man gewisse Rinden zu bezeichnen, welche entweder von der Gattung *Cinchona* nahe verwandten Bäumen stammen und dann theils eigenthümliche, theils auch in echten Rinden vorkommende Alkaloide enthalten können, oder aber, welche den echten Chinarinden nur äusserlich ähnlich sind, so dass sie diesen zufällig oder absichtlich beigemengt im Handel vorkommen. Die Rinden verschiedener *Cinchona*-Arten enthalten die einzelnen Chinaalkaloide in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. Ausserdem ist die absolute und relative Menge, in welcher ein Alkaloid auftritt, in hohem Grade abhängig vom Standort und den Vegetationsverhältnissen des Baumes, vom Alter der betreffenden Aeste und Zweige, und bei der nicht frischen Rinde von den Einflüssen, denen sie während des Transports und der Aufbewahrung ausgesetzt war.

Am reichsten an Alkaloiden, wenigstens an Chinin, scheint im Allgemeinen nicht, wie früher angenommen wurde, die Bastschicht, sondern die äussere Parenchymschicht der Rinde zu sein. Die Stammrinden sollen gewöhnlich relativ reicher an Chinin, die Rinden der jüngeren Aeste und Zweige reicher an Cinchonin sein, Der Gesammtgehalt an Alkaloiden wurde von DE VRIJ bei vielen *Cinchona*-Arten in den Wurzelrinden grösser gefunden, als in den Stammrinden. In anderen Theilen der Pflanze, in Holz, Blättern, Samen, sind keine Alkaloide vorhanden (145). —

Seitdem das als Heilmittel wichtigste Alkaloid der Chinarinden, das Chinin, zugleich mit dem Cinchonin, 1820 von PELLETIER und CAVENTOU entdeckt wurde, hat man eine grosse Anzahl andrer Chinaalkaloide aufgefunden, welche die beiden genannten begleiten und z. Th. ersetzen, keineswegs aber sämmtlich in jeder

227) HESSE, Ber. 1881, pag. 45. 228) SKRAUP, Wien, akad. Ber. 1879, pag. 217. 229) Ders., Monatsh. f. Ch. 2, pag. 345. 230) DRYGIN, Russ. Zeitschr. Pharm. 18, pag. 356. 231) HESSE, Ber. 1872, pag. 265. 232) Ders., Ann. 207, pag. 288. 233) DE VRIJ, Pharm. J. Trans. [3] 4, pag. 609. 234) OUDEMANS, Ann. 197. pag. 48. 235) HESSE, Ann. 199, pag. 333. 236) Ders., Ann. 207, pag. 309. 237) Ders., Ann. 209, pag. 62. 238) OUDEMANS, Arch. néerland. 15, pag. 155. 239) WINCKLER, Repert. Pharm. 91, pag. 145; 92, pag. 29, 231. N. Repert. Pharm. 1, pag. 11; 14, pag. 337. 240) FLÜCKIGER, Arch. Pharm. 141, pag. 97. 241) HESSE, Ber. 1870, pag. 232. 242) HOWARD, Pharm. J. Trans. [3] 9, pag. 611, 972, 1033. 243) HESSE, ebend., pag. 839, 993. 244) Ders., Ann. 154, pag. 287. 245) Ders., Jahresber. 1877, pag. 886. 246) PELLETIER u. CORIOL, Ann. chim. phys. [2] 51, pag. 585. 247) LEVERKÖHN, Repert. Pharm. 33, pag. 353. 248) MANZINI, Ann. chim. phys. [3] 6, pag. 127. 249) BOUCHARDAT, Quinologie, pag. 29. 250) WINCKLER, Repert. Pharm. [2] 31, pag. 294; 42, pag. 25, 231. N. Repert. Ph. 1, pag. 11. 251) HESSE, Ann. 181, pag. 58. 252) Ders., Ann. 185, pag. 296. 253) Ders., Ann. 200, pag. 302. 254) Ders., Ber. 1881, pag. 1683. 255) HOWARD, Chem. soc. J. [2] 9, pag. 61. 256) SERTÜRNER, GEIGER's Mag. Pharm. 7, pag. 44. 257) WINCKLER, Jahrb. Pharm. 17, pag. 32. 258) DELFFS, N. Jahrb. Pharm. 11, pag. 321. 259) WINCKLER, Jahrb. Pharm. 6, pag. 65. 260) LIEBIG, Ann. 58, pag. 348. 261) HOWARD, Chem. soc. J. [2] 10, pag. 103. 262) DE VRIJ, Pharm. J. Trans. [3] 4, pag. 589. 263) HESSE, Ann. 178, pag. 244. 264) FORST u. BÖHRINGER, Ber. 1881, pag. 436, 1266. 265) HESSE, Ber. 1878, pag. 1983. 266) PAUL u. COWNLEY, Pharm. J. Trans. 1881, No. 599, pag. 497. 267) WHIFFEN, Ebend. 268) HOWARD u. HODGKIN, Chem. soc. J. 1882 I., pag. 66. 269) WOOD u. BARRET, Pharm. J. Trans. 1882, No. 604, pag. 612; No. 605, pag. 640. 270) FORST u. BÖHRINGER, Ber. 1882, pag. 519.

Chinarinde vorkommen. Manche derselben sind noch nicht mit voller Sicherheit als bestimmte chemische Individuen erkannt, andre, namentlich nicht krystallisirbare Basen nicht einmal in angenähert reinem Zustande isolirt worden.

Nach dem gegenwärtigen Stand unsrer Kenntnisse lässt sich die folgende Zusammenstellung der in den Chinarinden vorkommenden Basen geben:

Chinin, Conchinin } $C_{20}H_{24}N_2O_2$.	Hydrochinin, Hydroconchinin } $C_{20}H_{26}N_2O_2$.
Cinchonin, Cinchonidin } $C_{19}H_{22}N_2O$.	Hydrocinchonin, Hydrocinchonidin, Cinchonamin } $C_{19}H_{24}N_2O$.
Chinamin, Conchinamin } $C_{19}H_{24}N_2O_2$.	Homochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2$.
Cinchamidin $C_{20}H_{26}N_2O$.	Aricin, Cusconin } $C_{23}H_{26}N_2O_4$.
Paricin $C_{16}H_{18}N_2O$.	Cuscamin. —

Diesen besser bekannten, meistens krystallisirbaren Chinaalkaloiden reihen sich verschiedene amorphe Basen an, welche schon wegen dieser Form für die genauere Untersuchung wenig zugänglich sind. Sie können z. Th. als Umwandlungsprodukte der ersteren betrachtet, in einigen Fällen auch als solche dargestellt werden. Derartige amorphe Alkaloide, welche fertig in den Chinarinden vorzukommen scheinen, sind:

Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, Cinchonicin, $C_{19}H_{22}N_2O$, Diconchinin, $C_{40}H_{46}N_4O_3$, Dicinchonin, $C_{40}H_{48}N_4O_2$ (?), Cusconidin, Cuscamidin.

Sehr wenig untersucht oder noch zweifelhaft sind: Homocinchonidin, Javanin, Chinichin, Cinchonichin und die flüssigen Chinaalkaloide, von denen eins als Cincholin bezeichnet wurde.

Für die Ermittlung der Gesammtmenge der Alkaloide, sowie zur angenäherten Bestimmung der wichtigeren derselben in den Chinarinden sind zahlreiche Methoden angegeben worden (1—6).

Ueber vergleichende Untersuchungen verschiedener Chinarinden vergl. (7—12).

Chinin. $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Besonders reich an Chinin sind die Rinden von *Cinchona Calisaya, C. lancifolia, C. officinalis, C. Hasskarliana, C. Pitayensis* und *C Tucujensis*. Das Chinin wird stets von Cinchonin, meistens auch von Cinchonidin und anderen Chinabasen begleitet.

Nachdem schon mehrfach der Versuch, die Wirkung der Chinarinden zu concentriren, zu extract- oder harzartigen Präparaten geführt hatte, in denen man das wirksame Princip der Rinden zu sehen glaubte, wurden zuerst 1811 von GOMEZ (13) aus einer Chinarinde farblose, sehr bittre Krystalle isolirt, die vermuthlich wesentlich aus Cinchonin bestanden. 1820 entdeckten und untersuchten PELLETIER und CAVENTOU die beiden ersten Chinaalkaloide, von denen sie das eine mit einem schon von VAUQUELIN für das wirksame Princip der Chinarinde gebrauchten Namen als Cinchonin (14), das zweite als Chinin (15) bezeichneten. Durch vergleichende Untersuchungen von PELLETIER und DUMAS (16) wurden die beiden Alkaloide schärfer unterschieden, auch bereits ihre procentische Zusammensetzung zu ermitteln versucht.

Weitere Analysen wurden von LIEBIG (17, 18) und von REGNAULT (19) ausgeführt. LIEBIG gelangte zu der Formel, $C_{10}H_{12}NO$, REGNAULT fand anfänglich die Zusammensetzung $C_{20\frac{1}{2}}H_{25}N_2O_2$. erklärte sich aber bald darauf für die verdoppelte LIEBIG'sche Formel. LAURENT (20) stellte die Formel, $C_{19}H_{22}N_2O_2$ auf. STRECKER (21) bestätigte aber die von LIEBIG gefundene Zusammensetzung und sprach sich, gestützt auf die Analyse des Methyl- und Aethyl-

chinins, für die schon von REGNAULT geforderte Verdoppelung der LIEBIG'schen Formel, also für die jetzt allgemein angenommene Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ aus.

Darstellung. Die Alkaloide sind in den Chinarinden an Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinaroth gebunden. Wasser entzieht selbst bei anhaltendem Kochen den Rinden nur einen Theil dieser Verbindungen. Die Rinden werden deshalb mit schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Aus den stark gefärbten Auszügen fällt man durch Kalkmilch oder Natronlauge die Alkaloide, welche dann gewaschen, ausgepresst, getrocknet und in siedendem 80 ⅜ Weingeist aufgenommen werden. Die weingeistige Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt bis zu sehr schwach saurer Reaction, worauf nach dem Abdestilliren des Alkohols der Rückstand zu einer lockeren Krystallmasse des schwer löslichen schwefelsauren Chinins gesteht. Sie wird ausgepresst, gewaschen und durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Bei der Verarbeitung cinchoninreicher Rinden ändert man das Verfahren dahin ab, dass der ursprüngliche Alkaloidniederschlag mit starkem (85—90 ⅜) Weingeist ausgekocht und die beim Erkalten herauskrystallisirende Hauptmenge des in kaltem Weingeist schwer löslichen Cinchonins vorweggenommen wird, bevor man die Mutterlauge nach dem angegebenen Verfahren auf schwefelsaures Chinin verarbeitet.

Aus den ersten Mutterlaugen dieses Chininsalzes lassen sich weitere Antheile unreineren Chinins und namentlich Cinchonin gewinnen. Die letzten Mutterlaugen, welche keine krystallisirte schwefelsaure Salze mehr liefern, werden meistens durch Alkalien gefällt und der harzartige, mit Wasser ausgeknetete und getrocknete Niederschlag, welcher wesentlich aus verschiedenen amorphen Basen besteht, in Stangen oder Tafeln geformt als »Chinoïdin« in den Handel gebrach-Bei dem hohen Werth der Chinaalkaloide und namentlich des Chinins hat das Bestreben, dieselben möglichst vollständig zu gewinnen zu zahlreichen Abänderungen der oben kurz angedeuteten Fabrikationsmethode geführt. Die wesentlicheren Modificationen betreffen z. Th. die Bereitung der ersten Auszüge ans den Chinarinden, namentlich aber die Ersetzung des Weingeists durch andere Lösungsmittel. THIBOUMERY (22) hat schon 1833 anstatt des Weingeists fette Oele oder Terpentinöl empfohlen. CLARK (23) schlägt vor, die sauren Rindenauszüge sehr schwach alkalisch zu machen und die Flüssigkeit, welche die Alkaloide suspendirt enthält, mit festen Fettsäuren (käuflicher Stearinsäure) zu kochen, welche die Alkaloide aufnehmen. Die erstarrte, abgehobene Masse wird durch Umschmelzen in siedendem Wasser gereinigt, worauf man ihr durch Kochen mit säurehaltigem Wasser die Alkaloide in verhältnissmässig reinem Zustande entzieht.

In neuerer Zeit haben namentlich die schweren Oele des Steinkohlentheers und des Petroleums Verwendung gefunden. Es wird z. B. der durch Kalmilch aus den sauren Rindenauszügen erhaltene Niederschlag bei 100° getrocknet und mit den betreffenden Kohlenwasserstoffen erschöpft, worauf diesen die Alkaloide durch Schütteln mit verdünnten Säuren entzogen werden.

Ueber andere Darstellungsmethoden vergl. (24—29). Zur Trennung des Chinins von den übrigen Chinabasen benutzt man bei der Darstellung die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Chinins. Das entsprechende Cinchoninsalz ist leicht löslich. Cinchonidin und Conchinin bleiben wenigstens bei wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls vollständig in der Mutterlauge, doch sind namentlich von dem ersteren in dem käuflichen Chininsulfat oft nicht unerhebliche Mengen vorhanden.

Für die Trennung kleinerer Mengen Chinin und Cinchonin lässt sich die Schwerlöslichkeit des letzteren in Aether benutzen.

Eigenschaften. Aus der sauren Lösung seines schwefelsauren Salzes wird das Chinin durch Alkalien als weisser, käsiger, amorpher Niederschlag zunächst wasserfrei (30) gefällt, verwandelt sich aber unter der Flüssigkeit bald in das krystallinische Hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. Letzteres krystallisirt auch aus wässrigem Ammoniak, sowie unter gewissen Bedingungen aus verdünntem Weingeist und bildet dann lange, seideglänzende Nadeln (30, 31). Mitunter scheidet sich beim Eintröpfeln einer Lösung von schwefelsaurem Chinin in überschüssiges verdünntes Ammoniak ein amorphes Hydrat mit $9H_2O$ ab (32). Ausserdem sind sehr zweifelhafte Hydrate mit $1H_2O$ (33) mit 8 und mit $5H_2O$ (34) be-

schrieben worden. Das krystallisirte Chininhydrat schmilzt bei 57°, verliert bei weiterem Erhitzen sein Krystallwasser, wird wieder fest und schmilzt dann wieder bei 176°. An trockner Luft wird das Hydrat matt. Im Exsiccator verliert es leicht 2 Mol., nur sehr langsam das dritte Mol. Wasser.

Das Hydrat löst sich bei 15° in 1670 Th. Wasser (35), bei 20° in 1428 Th. (36); von siedendem Wasser braucht es 773 Th. (36). Verschiedene Calcium- und Ammoniaksalze erhöhen die Löslichkeit. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung zwischen 60 und 80° scheidet sich das Hydrat in öligen Tropfen an der Oberfläche aus.

Aus der heiss bereiteten und lange Zeit einer Temperatur von 30° ausgesetzten Lösung des krystallisirten Hydrats in verdünntem Alkohol erhielt HESSE (35) lange, seideglänzende Nadeln des wasserfreien Chinins $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Chinin-Anhydrid). Dieses löst sich bei 15° erst in 1960 Th. Wasser und wird beim Verdampfen dieser Lösung wieder in langen Nadeln, ohne Bildung öliger Tropfen ausgeschieden. Es giebt ein schwefelsaures Salz von der Zusammensetzung des gewöhnlichen Chininsulfats, aus welchem aber durch Ammoniak ein wasserfrei bleibendes Chinin gefällt wird. Erst nach mehrfach wiederholter Fällung und Lösung mit Schwefelsäure lässt sich wieder das Hydrat mit $3H_2O$ erhalten (35).

Bei 15° lösen nach REGNAULD (37) 100 Th. absoluter Alkohol 88,2 Th. Chinin, 100 Th. Chloroform 51,9 Th. 100 Th., Aether 4,42 Th. In Schwefelkohlenstoff ist das Chinin leicht löslich, weniger leicht in flüchtigen und fetten Oelen, sowie in Benzol (38) und namentlich in Petroleumäther. Aus seiner Lösung in Petroleumäther (nach BOEKE [39] auch in Chloroform) wird es beim Verdunsten in Nadeln krystallisirt erhalten. Aus den Lösungen in Benzolkohlenwasserstoffen krystallisiren beim Erkalten Verbindungen der letzteren mit Chinin, wie $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_6$ u. s. w., welche an der Luft, namentlich beim Erwärmen, den Kohlenwasserstoff abgeben (38). Die Lösungen des Chinins wirken linksdrehend. Das Drehungsvermögen ist verschieden je nach der Concentration der Lösung und nach der Natur des Lösungsmittels. HESSE (35) fand für die Auflösung des gewöhnlichen Hydrats in Aether ($\delta = 0,7296$) bei 15°: $(\alpha)_D = -(158,7 - 1,911\,c)$ für die Auflösung in 97§ Alkohol: $(\alpha)_D = -(145,2 - 0,657\,c)$ für diejenige in 80§ Alkohol: $(\alpha)_D = -(165,81 - 8,203\,c + 1,0654\,c^2 - 0,04644\,c^3)$ für die 5§ Lösung des wasserfreien Chinins in Chloroform: $(\alpha)_D = -106,6$. Säuren vergrössern die Ablenkung.

Die Lösungen des Chinins in den meisten Säuren zeigen starke, blaue Fluorescenz. Diese wird aber aufgehoben durch die Halogenwasserstoffsäuren, durch Sulfocyansäure, Ferro- Palladio- und Platincyanwasserstoffsäure, sowie durch unterschwefligsaure Salze (40).

Die Lösung des sauren schwefelsauren Chinins absorbirt energisch die chemisch wirksamen Lichtstrahlen (41).

Reactionen. Wird Chinin in saurer wässriger Lösung mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so entsteht eine schön smaragdgrüne Färbung (42) (43). Bei genauem Neutralisiren der Flüssigkeit mit einer Säure geht diese Färbung in eine himmelblaue, durch Zusatz überschüssiger Säure in eine violette bis rothe über. Ammoniak macht sie wieder grün. Die Reaction ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 5000 erkennbar. Wenn zu einer mit Chlorwasser versetzten Chininsalzlösung zunächst Blutlaugensalz und dann Ammoniak hinzugefügt wird, so entsteht eine dunkelrothe Färbung (44). Diese Reactionen treten nicht beim Cinchonin und Cinchonidin ein, wohl aber beim Conchinin. Letzteres kann durch seine Fällbarkeit mittelst Jodkalium aus neutraler Lösung vom Chinin unterschieden werden.

Aus Ueberjodsäure wird durch Chinin schon in der Kälte Jod frei gemacht.

Von den allgemeineren Fällungsmitteln für Alkaloide werden Chininlösungen meistens noch bei grosser Verdünnung gefällt. Kaliumquecksilberjodid trübt noch bei einer Verdünnung von 1 : 125000 (MAYER, BAUER), Kaliumwismuthjodid noch sehr deutlich bei 1 : 500000 (DRAGENDORFF).

Bei der Aufsuchung der Chinaalkaloide in organischen Gemengen ist zu beachten, dass aus ammoniakalisch gemachten wässrigen Flüssigkeiten durch Amylalkohol, sowie durch Chloroform, weniger leicht durch Benzol, Chinin, Cinchonin, Conchinin und Cinchonidin zusammen ausgeschüttelt werden können, während Petroleumäther wesentlich nur Chinin, Aether vorwiegend Chinin und Conchinin aufnimmt.

Salze. Das Chinin ist eine starke Base. Es treibt beim Erhitzen das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Seine weingeistige Lösung reagirt alkalisch. Mit Säuren bildet es neutrale (früher als basisch bezeichnete) und saure Salze. Die löslichen Salze sind meistens gut krystallisirbar. Ihre Lösungen schmecken sehr intensiv bitter. Im Handel kommt das Chinin besonders in Form seines neutralen schwefelsauren Salzes vor, welches medicinisch weitaus am meisten Anwendung findet.

Chlorwasserstoffsaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$ (15, 19, 30, 35) wird durch Umsetzung des Sulfats mit Chlorbaryum oder durch Neutralisiren alkoholischer Chininlösung mit Salzsäure gewonnen. Asbestartige, lange Nadeln, die in gelinder Wärme zum Theil, bei 120° vollständig ihr Krystallwasser verlieren. Bei 10° in 35 Th. Wasser löslich. Ueber die Prüfung des käuflichen Salzes vergl. WOLFF, Arch. Pharm. 219, pag. 1.

Saures chlorwasserstoffsaures Ch. wird beim Ueberleiten von Salzsäuregas über Chinin gebildet, aber schon durch Wasser grossentheils zersetzt (18).

Bromwasserstoffsaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$ (46—48). Perlmutterglänzende, vierseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HBr + 3H_2O$ (46), bildet leicht lösliche, perlmutterglänzende Krystalle.

Jodwasserstoffsaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und selbst in Aether leicht löslich, nach Einigen (49, 1,) nur amorph, harzartig, nach BAUER (50), älteren Angaben entsprechend, in dünnen Nadeln krystallisirbar. Das saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HJ + 5H_2O$ (30), ($2\frac{1}{2}H_2O$?) (1), krystallisirt in goldgelben Prismen, die leicht Krystallwasser verlieren.

Fluorwasserstoffsaures Ch. (51), bildet eine aus feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehende zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Krystallmasse.

Chlorsaures Ch. $4(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot ClO_3H) + 7H_2O$ (152, 52), aus dem Sulfat durch chlorsaures Barium erhalten, scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung in später krystallinisch erstarrenden Oeltropfen ab.

Ueberchlorsaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2ClO_4H + 7H_2O$ (53), wird in gleicher Weise in Form von Oeltropfen erhalten, die sich in warmem Wasser lösen und daraus in rhombischen Pyramiden krystallisiren. Bei gewisser Concentration krystallisiren rhombische Tafeln mit nur $2H_2O$. Die Krystalle wie ihre alkoholische Lösung zeigen Dichroismus in Blau und Gelb. Ueber 160° explodirt das Salz.

Jodsaures Ch. Ausser dem leicht löslichen neutralen Salz wurde ein schwer lösliches saures dargestellt (54).

Ueberjodsaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot JO_4H + 11H_2O$ (55). Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen, schwer löslichen Nadeln erhalten. Bei 100° soll es $6H_2O$ zurückhalten.

Salpetersaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot NO_3H + H_2O$ (16, 21). Grosse, durchsichtige Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. In der Hitze scheidet sich das Salz zunächst ölig aus.

Schwefelsaures Chinin. $2(C_{20}H_{24}N_2O_2) SO_4H_2 + 8H_2O$ (15, 19, 35, 56). Dieses schwer lösliche Salz bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, eine voluminöse, lockre Masse

feiner, seideglänzender Nadeln oder Prismen, die dem monoklinen System angehören. Es löst sich in 30 Theilen siedendem Wasser, aber erst in 670 Theilen Wasser von 6°(57), und bei gewöhnlicher Temperatur in 100—115 Theilen Weingeist vom spec. Gewicht 0,852. Aus seiner Auflösung in siedendem Alkohol krystallisirt beim Erkalten das Salz in Nadeln mit nur $2H_2O$. Wird das gewöhnliche Salz im Exsiccator getrocknet, so hält es $2H_2O$ zurück. Schon an gewöhnlicher Luft verwittert es theilweise, weshalb man häufig einen geringeren Krystallwassergehalt ($7H_2O$ (19) und $7\frac{1}{2}H_2O$ (57, 58) gefunden hat. Das Salz wie es im Handel vorkommt, pflegt etwa 15,3% Wasser (entsprechend $7\frac{1}{2}H_2O$) zu enthalten. Es lässt unterm Mikroskop eine geringe Verwitterung erkennen. Das bei 100—120° entwässerte Salz nimmt an der Luft wieder $2H_2O$ auf. Es lässt sich ohne Zersetzung bis gegen 160° erhitzen, phosphorescirt bei dieser Temperatur mit blassgrünem Licht und wird positiv elektrisch. Bei weiterem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Bildung purpurrother Dämpfe. Im Sonnenlicht wird das Salz gelb. Das käufliche schwefelsaure Chinin ist häufig mit Cinchonidinsalz, zuweilen auch mit Conchinin- oder Cinchoninsalz verunreinigt. Zur Erkennung solcher Verunreinigung sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden. LIEBIG's Methode benutzt die verschiedene Löslichkeit der Chinabasen in Aether. Nach HESSE's Modification derselben (59), werden 0,5g des Chininsulfats in 10cc Wasser von 50—60° eingetragen, stark geschüttelt, nach 10 Minuten 5cc abfiltrirt, in einem Probirglase mit 1cc Aether übergossen, 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt und das Gemenge wieder stark geschüttelt. Bei reinem Chininsulfat erfolgt vollständige Lösung, diese ist dagegen nicht vollständig, wenn das Salz mit mehr als 0,25% Cinchoninsalz, 0,5% Conchinin-, 1% Cinchonidin- oder Homocinchonidinsalz verunreinigt war. — Eine von KERNER (60, 61), angegebene Methode gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Chinabasen in Ammoniak. (Vgl. 56). Auch die sehr geringe Löslichkeit des schwefelsauren Chinins in Chloroform gegenüber derjenigen des Conchininsalzes und Cinchoninsalzes wird von HESSE (62), zur Prüfung benutzt. Derselbe (63), hat eine Methode angegeben, um das Cinchonidinsulfat im käuflichen Chininsalz auf optischem Wege zu bestimmen.

Saures schwefelsaures Chinin. $C_{20}N_{24}N_2O_2 \cdot SO_4H_2 + 7H_2O$ (64, 31, 35, 65). Grosse Prismen oder Blätter des rhombischen Systems, an der Luft etwas verwitternd, bei 13° in 11 Thln., bei 22° in 8 Thln. Wasser löslich, weniger leicht in Alkohol. Die blaue Fluorescenz der wässrigen Lösung ist mit Hülfe einer Linse noch bei einer Verdünnung von 1 : 100000 erkennbar.

Das zweifach saure Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2SO_4H_2 + 7H_2O$ (31, 35), krystallisirt aus Wasser in Prismen, die sich sehr leicht in Wasser und siedendem Alkohol lösen. Die letztere Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Kleister, der sich zwischen Fliesspapier in kleine Prismen mit $5H_2O$ umsetzt.

Saures selensaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SeO_4H_2 + 7H_2O$ (65), farblose, luftbeständige, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Krystalle des rhombischen Systems.

Unterschwefligsaures Ch. $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)S_2O_3H_2 + 2H_2O$ (66—68), wird durch Fällung als weisser, aus heissem Weingeist in schönen, durchscheinenden Nadeln krystallisirender Niederschlag erhalten. Löslich in 300 Theilen kaltem, leicht in heissem Wasser.

Dithionsaures Chinin (69), krystallisirt gut, ist in kaltem Wasser fast so schwer löslich, wie das Sulfat.

Phosphorsaures Ch. $2(C_{20}H_{24}N_2O_2) \cdot PO_4H_3 + 8H_2O$ (15, 70, 71, 35), wird durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit phosphorsaurem Natrium in langen Nadeln erhalten, die sich bei 10° in 657 Theilen Wasser lösen.

Unterphosphorigs. Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot PO_2H_3$ (72). Lockre, aus feinen Prismen bestehende Masse, in 60 Thln. kaltem Wasser löslich.

Arsensaures Ch. $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)AsO_4H_3 + 8H_2O$ (15, 30), krystallisirt in langen Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Ein borsaures Salz wurde von SERULLAS in körnigen Krystallen erhalten.

Chromsaures Ch. $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)CrO_3$, (73), wird aus einer säurefreien Lösung des neutralen oder sauren Sulfats durch neutrales chromsaures Kalium gefällt, krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben, büschelig vereinigten Nadeln, die sich bei 15° in 2400 Thln., bei 100° in 160 Thln. Wasser lösen.

Saures chromsaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CrO_3 + 8H_2O$, (73), entsteht bei Anwesenheit freier Schwefelsäure als orangegelber, käsiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich am Licht zersetzt.

Kohlensaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CO_3H_2$, (74). Wird das aus 10 g Sulfat gefällte Chinin in 1 L Wasser suspendirt und Kohlensäure eingeleitet, so entsteht eine alkalisch reagirende Lösung, aus der sich später das kohlensaure Salz in durchscheinenden Nadeln abscheidet. Es ist löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, verwittert an der Luft und verliert bei 110° alle Kohlensäure. Beim Verdunsten seiner Lösung, sowie beim Fällen von Chininsalzen mit kohlensauren Alkalien wird nur reines Chinin abgeschieden.

Cyanursaures Ch., (51). Leicht löslich. Amorph.

Sulfocyansaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CNSH + H_2O$, (98), aus Rhodankalium und salzsaurem Chinin in heisser, wässriger Lösung entstehend, bildet farblose, zarte Nadeln, bei 20° in 562 Thln. Wasser löslich.

Saures sulfocyansaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CNSH$, entsteht in ähnlicher Weise aus saurer Lösung. Grosse, hellcitronengelbe, klinorhombische Krystalle (75, 154), oder Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$, (98).

Ameisensaures Ch. (76), krystallisirt gut in kleinen, leicht löslichen Nadeln.

Essigsaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_4O_2$, (15, 19). Lange, seideglänzende Nadeln, die schon im Wasserbad Essigsäure verlieren.

Saures essigsaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_2H_4O_2 + 2H_2O$, (77), krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Chinin in überschüssiger Essigsäure in langen seideglänzenden Nadeln.

Baldriansaures Ch. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_5H_{10}O_2$, (76, 78), wird durch Neutralisiren einer weingeistigen Chininlösung mit Baldriansäure und freiwilliges Verdunsten der mit Wasser versetzten Lösung in luftbeständigen, harten Krystallen von octaëdrischem oder hexaëdrischem Habitus, bei schnellerer Ausscheidung in seideglänzenden Nadeln erhalten.

Milchsaures Ch., (76). Seideglänzende Nadeln, ähnlich dem Sulfat, aber leichter löslich, als dieses.

Oxalsaures Ch., (19, 30, 35), $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_2O_4H_2 + 6H_2O$, krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in sehr feinen Nadeln, beim langsamen Verdunsten derselben in kleinen, leicht verwitternden Prismen, die sich bei 10° in 898 Thln. Wasser lösen.

Das saure oxalsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2O_4H_2 + H_2O$, (30), bildet kleine, in Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen.

Bernsteinsaures Ch., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_4H_6O_4 + 8H_2O$, (30). Lange Prismen, in Alkohol und in heissem Wasser leicht, aber bei 10° erst in 910 Thln. Wasser löslich.

Weinsaures Ch., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_4H_6O_6 + H_2O$, (79, 219). Krystallinischer, aus kleinen Prismen bestehender, sehr schwer löslicher Niederschlag.

Das saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$, (80) ist schwer löslich in kaltem Wasser. (Ein äusserst leicht lösliches saures Salz erhielt ARPPE durch Verdunsten einer Lösung von Chinin in überschüssiger Weinsäure, (79).

Saures linksweinsaures Ch., (80), unterscheidet sich vom vorigen Salz in der Krystallform und durch grössere Löslichkeit.

Einbasisch (»saures«) citronensaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_8O_7$, (30. 81, 82). Kleine Prismen oder Nadeln, bei 17° in 640 Thln., bei 100° in 38,5 Thln. Wasser löslich.

Zweibasisches (»neutrales«) Salz, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2) \cdot C_6H_8O_7 + 7H_2O$, (83, 30, 81). Kleine Prismen oder Nadeln, bei 12° in 806 Thln. Wasser löslich.

Dreibasisches (»basisches«) Salz. $3(C_{20}H_{24}N_2O_2) \cdot C_6H_8O_7$, (81). Kleine Prismen, bei 17° in 882, bei 100° in 41,8 Thln. Wasser löslich.

Harnsaures Ch. wurde als amorphe, blättrige Masse, (51), und als krystallinisches, in der Kälte schwer lösliches Pulver, (84), beschrieben.

Meconsaures Ch., (85). Schuppige, seidenglänzende Krystalle, in Alkohol wenig löslich.

Benzoësaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_2$, (30). Kleine Prismen, bei 10° in 373 Thln. Wasser löslich.

Salicylsaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_3$, (86), wird aus einer wässrigen Lösung von

salzsaurem Chinin durch salicylsaures Ammoniak als käsiger Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol leicht löst und daraus in schönen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt.

Mellithsaures Ch., (87), wurde in schwer löslichen, perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln erhalten.

Chinasaures Ch. (88). Kleine, leicht lösliche Nadeln.

Paraphenolschwefelsaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_5O \cdot SO_3H + 2H_2O$, aus dem Baryumsalz und schwefelsaurem Chinin zu gewinnen, bildet sehr schwer lösliche, feine Nadeln. (JACOBSEN).

Pikrinsaures Ch., (89), entsteht als gelber Niederschlag durch Pikrinsäure in Chininsalzlösungen, ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirbar.

Gerbsaures Ch., (15, 90—93), Gerbsäure und lösliche Gerbsäure-Salze erzeugen in sauren oder neutralen Chininsalzlösungen amorphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Von Alkohol werden sie ziemlich reichlich gelöst, in Wasser sind sie sehr schwer löslich. Die gerbsäurereicheren schmecken nicht bitter. Für die Bestimmung des Chinins in den arzeneilich zu verwendenden Präparaten trocknet man mit Kalkmilch auf dem Wasserbad ein und zieht den Rückstand mit Chloroform aus.

Doppelsalze. Neutrales chlorwasserstoffsaures Chinin-Platinchlorid, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$, (236), wird aus neutralem salzsaurem Chinin durch Natriumplatinchlorid als fast unlöslicher, orangefarbener, amorpher Niederschlag erhalten.

Das saure Platindoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, (45, 18), entsteht als weisslich gelber, bald krystallinisch und dunkelgelb werdender Niederschlag aus schwach saurer Lösung des salzsauren Chinins mit Platinchlorid. Löslich in 120 Thln. siedendem, in 1500 Thln. kaltem Wasser, in 2000 Thln. siedendem Alkohol, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$, (94), entsteht aus den weingeistigen Lösungen der Componenten als körnig krystallinische Fällung; in Wasser, kaltem Weingeist und Aether schwer löslich.

Das Zinkdoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2 + 2H_2O$, (95), krystallisirt allmählich in feinen, flachen Prismen, wenn weingeistige Chininlösung mit Zinkchlorid und dann bis zum Verschwinden des Niederschlags mit Salzsäure versetzt wird. Aus seiner Lösung in warmer, verdünnter Salzsäure krystallisirt wawellitähnlich ein leicht lösliches Doppelsalz von der Formel $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HCl)ZnCl_2 + 3H_2O$.

Schwefelsaures Chinin-Eisenoxyd, (96), krystallisirt nach langer Zeit beim freiwilligen Verdunsten einer gemischten Lösung der beiden Salze in kleinen regulären Octaëdern.

Cyanwasserstoffsaures Chinin-Platincyanür, (75, 77, 1), $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CNH)Pt(CN)_2 + 2H_2O$, (1), wird durch Kaliumplatincyanür aus einer warmen, neutralen Lösung von salzsaurem Chinin als amorpher, harzartiger, beim Erkalten erhärtender Niederschlag gefällt. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Die saure Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CNH \cdot Pt(CN)_2 + 2H_2O$, (1), entsteht durch Fällen einer Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin mit Kaliumplatincyanür. Aus heissem Wasser in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirbar.

Ferrocyanwasserstoffsaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2Fe(CN)_6H_4 + 3H_2O$, (97), entsteht beim Fällen weingeistiger Lösungen von Chinin und Ferrocyanwasserstoffsäure als orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

Ferridcyanwasserstoffsaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2Fe_2(CN)_{12}H_6 + 3H_2O$, (97), wird beim Mischen kalter, concentrirter Lösungen von salzsaurem Chinin und rothem Blutlaugensalz in goldgelben Blättchen ausgeschieden, die sich in Wasser mässig leicht lösen, aber beim Verdampfen der Lösung zersetzt werden.

Doppelsalze des sulfocyansauren Ch. mit Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid, $3(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CNSH) \cdot 4HgCl_2$ und $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CNSH) \cdot Hg(CN)_2$ wurden durch Fällung gewonnen, (75).

Sonstige Verbindungen und Derivate des Chinins.

Chininsilber, $C_{20}H_{23}N_2O_2Ag$, (117), entsteht als gelatinöser Niederschlag, wenn über-

schüssiges salpetersaures Silber zu einer mit etwas mehr als gleichen Molekülen Ammoniak versetzten verdünnten, weingeistigen Chininlösung hinzugesetzt wird.

Chininsilbernitrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot NO_3Ag$, (19, 21, 117) bildet sich aus weingeistigen Lösungen von Chinin und salpetersaurem Silber als krystallinischer Niederschlag.

Chininkupferacetat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$ (117), scheidet sich in kleinen, grünen, wasserhaltigen Krystallen aus, wenn man eine weingeistige Chininlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Kupfer verdunsten lässt.

Phenol-Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6O$, (86), wird durch direkte Addition in alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in zarten Nadeln, die bei 16° in 400 Thln. Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Aether löslich sind.

Schwefelsaures Phenol-Chinin, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_3 \cdot C_6H_6O + 2H_2O$, (99), $(7H_2O)$ (100) — isomer mit phenolschwefelsaurem Chinin, krystallisirt beim Erkalten aus einer mit Phenol versetzten heissen, wässrigen Lösung des schwefelsauren Chinins oder aus einer Lösung dieses Salzes in alkoholischer Phenollösung. Es bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, weisse, glänzende Prismen, die sich bei 15° erst in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. 80% Alkohol, in Aether und Chloroform fast gar nicht lösen. In ähnlicher Weise wurden dargestellt:

Salzsaures Phenol-Chinin, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot C_6H_6O + 2H_2O$, (99). Weisse Prismen, bei 15° in 101 Thln. Wasser und in 4 Thln. 80% Alkohol, in der Hitze viel leichter löslich.

Bromwasserstoffsaures Phenol-Chinin. Ebenfalls farblose Prismen.

Harnstoffverbindungen des salzsauren Chinins, welche als Verbindungen von ½, 1 und 2 Mol. Harnstoff mit dem sauren Salz betrachtet werden können, erhielt DRYGIN (101), krystallisirt aus mit Harnstoff versetzten salzsauren Lösungen des Chinins. (Conchinin liefert ähnliche Verbindungen, Cinchonin und Cinchonidin nicht).

Bei Einwirkung von Schwefelwasser-stoff auf alkoholische Chininlösung entstehen nur sehr unbeständige Verbindungen (102).

Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O_3$. Diese Base (nicht zu verwecheeln mit dem natürliccen Hydrochinin) entsteht bei Einwirkung von Zink (103), oder Natriumamalgam (104), auf saure Chininlösungen. Sie wird durch Ammoniak als amorphe, harzige, in gelinder Wärme erweichende, bei 100° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse gefällt. Die Salze sind sehr leicht löslich, das schwefelsaure krystallisirt.

Als Oxychinin, $C_{20}H_{24}N_2O_3$, (105), bezeichnet SCHÜTZENBERGER eine beim Kochen einer Lösung von schwefelsaurem Chinin mit salpetrigsaurem Kalium entstehende Substanz. Sie wird aus der erhalteten Lösung durch Ammoniak körnig krystallinisch gefällt. Bei 103° verliert sie Krystallwasser und bleibt als harzartige Masse zurück. Platindoppelsalz: $C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Ein Dinitrochinin $C_{20}H_{22}(NO_2)N_2O_2 + H_2O$, welches durch Eintragen von Chinin in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen wurde, beschreibt RENNIE (205), als einen amorphen, in Säuren und in Alkohol leicht, in Wasser und Aether kaum löslichen Körper.

Dihydroxylchinin, $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$ erhielt KERNER, (106), neben Kohlensäure, Ammoniak und harzigen Produkten bei der Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf eine Lösung von Chinin in überschüssiger Salz- oder Salpetersäure. Es scheidet sich aus dem alkalisch gemachten eingedampften Filtrat nach dem Ansäuern krystallinisch aus und kann durch Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Natronlauge und Waschen mit starkem Alkohol gereinigt werden. Aus Wasser krystallisirt es in harten, glasglänzenden Prismen, aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist, leichter bei Gegenwart von Alkalien oder einem grossen Ueber-

schuss von Säuren. Geschmacklos. Ohne entschieden basische Eigenschaften. Seine salpetersaure Lösung fluorescirt blau. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die Chininreaction. Durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Phosphomrolybdänsäure, Platinchlorid werden in seiner wässrigen oder sauren Lösung Niederschläge erzeugt. Nach grossen Gaben von Chinin finden sich Spuren dieses Dihydroxylchinins neben unverändertem Chinin im Harn.

Jodverbindungen des Chinins. Durch Zusammenreiben von Chinin mit dem halben Gewicht Jod unter Zusatz von Weingeist erhielt PELLETIER (107) neben jodwasserstoffsaurem Chinin ein Jodchinin von der Zusammensetzung $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)J_2$ als safrangelbe Masse, während BAUER (108) auf demselben Wege zu einer safrangelben Verbindung $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)J_2$ und einer in braunen Nadeln krystallisirenden von der Formel $4(C_{20}H_{24}N_2O_2)J_5$ gelangte.

Ein Chinindijodid (jodwasserstoffsaures Jodchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ_2$ (?) gewann BAUER durch Fällen von saurem schwefelsaurem Chinin mit jodhaltiger Jodkaliumlösung als kermesbraunen Niederschlag, der aus Alkohol in bronzefarbenen Blättchen krystallisirte. Wurde mit alkoholischer Lösung operirt, so entstand eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung, die sich aber von der ersteren durch Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Benzol und Chloroform unterschied.

Chininpentajodid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ_5$ entsteht aus dem Dijodid durch überschüssiges Jod. Es krystallisirt aus Alkohol in fast schwarzen Säulen.

Durch Einwirknng von Jod auf neutrale oder saure Lösungen von Chininsalzen entstehen sehr zahlreiche, durch ihr optisches Verhalten interessante Verbindungen, welche als aus Chinin, der betreffenden Säure, Jodwasserstoff und Jod bestehend angesehen und von JÖRGENSEN als »Acidperjodide« des Chinins bezeichnet werden. Die am längsten bekannte derartige Verbindung ist das schon von BOUCHARDAT beobachtete, später von HERAPATH (109) beschriebene und nach ihm als »Herapathit« bezeichnete schwefelsaure Jodchinin von der Formel $4(C_{20}H_{24}N_2O_2)3SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_4 + xH_2O$ (110)($6H_2O$?) Dasselbe wird durch Eintragen einer unzureichenden Menge Jod in eine heisse, mit Weingeist versetzte Lösung des neutralen schwefelsauren Chinins in Essigsäure erhalten oder besser durch Auflösen des Chininsulfats in der berechneten Menge Schwefelsäure, Erhitzen mit viel Weingeist zum Sieden, Versetzen mit der berechneten Menge Jod und Jodwasserstoff und langsames Erkaltenlassen.

Es krystallisirt in dünnen, rechtwinkligen, rhombischen, sechs- oder achteckigen Blättern, die im durchfallenden Licht nur blass olivengrün, im reflectirten schön cantharidengrün, metallglänzend erscheinen. Sie polarisiren das Licht fünfmal so stark wie der Turmalin und erscheinen im polarisirten Licht je nach der Stellung der Axe grün oder roth. Die Verbindung ist in 650 Th. kaltem, in 50 Th. siedendem Weingeist vom spec. Gew. 0,837 und fast ebenso reichlich in Essigsäure löslich. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Bildung von saurem schwefelsaurem Chinin, jodwasserstoffsaurem Chinin und jodreicheren Jodchininsulfaten. Beim Schütteln mit Quecksilber bildet sie ein Doppelsalz von der Formel $3(C_{20}H_{24}N_2O_2)2SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot 2HgJ_2$, welches aus Weingeist in doppeltbrechenden, rhombischen Tafeln krystallisirt. Ausser dem Herapathit sind durch Einwirkung von Jod auf heisse weingeistige Lösungen von neutralem oder saurem schwefelsaurem Chinin verschiedene andere Jodchininsulfate erhalten, welche oft zu mehreren gleichzeitig entstehen und z. Th. beim Umkrystallisiren in einander übergehen (110). Dargestellt wurden die Verbindungen:

$8(C_{20}H_{24}N_2O_2)6SO_4H_2 \cdot 4HJ \cdot J_{10}$, —
$4(C_{20}H_{24}N_2O_2)3SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_6 + 2H_2O$, —
$8(C_{20}H_{24}N_2O_2)6SO_4H_2 \cdot 4HJ \cdot J_{14} + 4H_2O$, —
$2(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_2$, —
$2(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_4$, —
$2(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2 \cdot 2HJ.J_8$ und verschiedene, schwer ganz rein zu gewinnende Verbindungen von der allgemeinen Formel $3(C_{20}H_{24}N_2O_2)2SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_n$.

Auch der Selensäure-Herapathit, welcher dem Heraphatit analog zusammengesetzt und mit ihm isomorph ist, sowie verschiedene, anderen Jodchininsulfaten entsprechende Selenverbindungen sind dargestellt worden. (111).

Von Chininperjodidchlorhydraten wurden dargestellt: $3(C_{20}H_{24}N_2O_2)5HCl4HJ \cdot J_{10}$ und $4(C_{20}H_{24}N_2O_2)3HCl \cdot 5HJ \cdot J_4$. Alle diese Verbindungen polarisiren das Licht, ähnlich dem Herapathit, wenn auch in sehr verschiedenem Grade.

Acetylchinin, $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. Nachdem früher aus dem Chinin durch Acetylchlorid (105) oder Essigsäureanhydrid (112) nur amorphe, harzige Produkte gewonnen waren, stellte HESSE (113) reines Acetylchinin dar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinin bei 60—80°, Uebersättigen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether. Es bildet farblose, glänzende Prismen, leicht löslich in Weingeist und Chloroform, schwieriger in Aether. Schmp. 108°. Sein Platindoppelsalz, $(2H_2O)$, ist ein dunkelgelber, amorpher, das Golddoppelsalz ein lebhaft gelber, flockiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Propionylchinin, $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2$, (113) auf ähnliche Weise dargestellt, krystallisirt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in grossen, farblosen, sechsseitigen Prismen, die bei 129° schmelzen, leicht in Chloroform, ziemlich leicht auch in Aether und Alkohol, aber sehr schwer in Wasser löslich sind. Sein Platindoppelsalz $(2H_2O)$ ist ein anfangs amorpher, dunkelgelber Niederschlag, der sich bald in dunkel orangefarbene Prismen verwandelt. Das Golddoppelsalz ist ebenfalls anfangs amorph, später krystallinisch.

Benzoylchinin, $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2$. (105) Benzoylchlorid löst Chinin unter Erwärmung auf. Aus der erkalteten syrupdicken Flüssigkeit zieht Wasser das salzsaure Salz des Benzoylchinins aus. Ammoniak fällt diese Base als farblose, harzartige Masse.

Toluylchinine, $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2$ (114) wurden durch Erhitzen von Para- und von Orthotoluidin mit salzsaurem Chinin erhalten. Jedes dieser beiden Toluidine liefert zwei Modificationen der betreffenden Verbindung. Die α-Modificationen bilden in Aether lösliche Oele; die bei sehr lange fortgesetztem Erhitzen fast ausschliesslich erhaltenen β-Modificationen sind gelb bis braun gefärbte, amorphe Pulver, die sich nicht in Aether, wohl aber in Alkohol und Chloroform lösen. Alle vier Verbindungen geben gelbe, krystallinische Platindoppelsalze von der Formel $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$.

Beim Erhitzen neutraler Chininsalze mit Anilin entstehen in ähnlicher Weise unkrystallisirbare phenylirte Derivate (115).

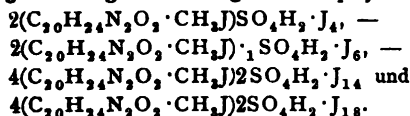
Methyl- und Aethylderivate des Chinins. Schon STRECKER (21) hat Methyljodid und Aethyljodid zu Chinin addirt und durch Silberoxyd aus dem Aethylchininjodid die freie äthylirte Base gewonnen. Er fand, dass Kalilauge diese Base nicht abzuscheiden vermöge. Letztere wurde dadurch als Ammoniumbase (Aethylchininhydroxyd $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5 \cdot OH$) und das Chinin selber als eine Nitrilbase charakterisirt. Nach neueren Untersuchungen von CLAUS weicht das Verhalten des Chinins (sowie des Cinchonins und Homocinchonidins) darin von denjenigen der gewöhnlichen Nitrilbasen ab, dass Methylchininjodid, Aethylchininjodid u. s. w. von Kalilauge freilich nicht in der Kälte, wohl aber beim Erhitzen zerlegt werden. Es entstehen dabei Basen, welche dem Chinin (resp. Cinchonin) homolog sind und ihrerseits wieder den Charakter tertiärer Aminbasen besitzen, insofern sie mit Alkyljodiden nochmals Additionsprodukte liefern. Auch die letzteren werden durch Kalilauge in der Hitze weiter angegriffen.

CLAUS hat ferner gezeigt, dass auch eine direkte Addition von zwei Molekülen eines Alkyljodids zum Chinin, beziehungsweise von noch einem Molekül desselben zu den Jodalkylchininen möglich ist. Die Existenz der so entstehenden

Verbindungen (Dijodmethylchinin, Jodmethyl-Jodäthylchinin u. s. w.) lässt das Chinin und andere Chinabasen als Diamine erscheinen.

Jodmethylchinin (Methylchininjodid) $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$, (21) (116) scheidet sich aus einer ätherischen Lösung von Chinin und Methyljodid nach einiger Zeit in Krystallen aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden Farblose, glasglänzende Nadeln, die ihr Krystallwasser ($1H_2O$) schon über Schwefelsäure verlieren. Sie sind wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Am Licht und bei längerem Erhitzen auf 100° färben sie sich gelb. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 233—236°. Ihre Lösung in warmer verdünnter Salzsäure ist intensiv gelb und erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei, der anscheinend aus der Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot HCl$ besteht.

Methylchinintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J_3$ (118) entsteht aus Jodmethylchinin und Jod in weingeistiger Lösung. Schwarze, diamantglänzende Nadeln. Sehmelzp. 159—160°. Durch Einwirkung verschiedener Mengen Jod auf Jodmethylchinin und Schwefelsäure in weingeistiger Lösung wurden folgende Acidperjodide gewonnen: (110)



$2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J)SO_4H_2 \cdot J_4$, —
$2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J) \cdot {}_1SO_4H_2 \cdot J_6$, —
$4(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J)2SO_4H_2 \cdot J_{14}$ und
$4(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J)2SO_4H_2 \cdot J_{18}$.

Brommethylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3Br$. (116). Feine seideglänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches sie im Exsiccator verlieren. Schmelzp. 124—126°.

Chlormethylchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3Cl$ (116) aus der Jodverbindung durch Chlorsilber dargestellt, krystallisirt ebenfalls mit $1H_2O$ in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 181—182° schmelzen. Mit Platinchlorid liefert es ein gelbrothes, krystallinisches, wasserfreies Doppelsalz.

Methylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$ (116) wird durch Kochen des Jodmethylchinins mit Kalilauge oder Barytwasser als dickflüssiges, hellgelbes, sehr bitter schmeckendes Oel erhalten, welches sich am Licht roth bis braun färbt und in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich, aber in Wasser unlöslich ist. In Säuren löst es sich leicht und bildet damit unkrystallisirbare Salze von colophoniumartigem Aussehen. Das Platindoppelsalz ist ein rein gelber, kaum krystallinischer Niederschlag, isomer mit dem aus Chlormethylchinin erhaltenen, aber 1 Mol. Wasser enthaltend.

Jodmethyl-Methylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2 \cdot CH_3J$ (116) entsteht schon in der Kälte aus Methylchinin und Jodmethyl in alkoholischer Lösung. Es krystallisirt aus Wasser in feinen, farblosen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. Schmp. 215—218°.

Jodäthylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$ (21, 104, 116) bildet sich schon in der Kälte aus Aethyljodid und alkoholischer oder ätherischer Chininlösung. Lange, seideglänzende Nadeln mit $1H_2O$ von sehr bitterem Geschmack.

Aethylchinintrijodid, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J_3$ (118). Schwarze Nadeln. Schmp. 150° bis 151°.

Bromäthylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5Br$ krystallisirt mit $2H_2O$, die es im Exsiccator verliert.

Chloräthylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5Cl$ (21) wird durch Sättigen der freien Base erhalten, oder besser indem man aus dem Jodäthylchinin mittelst Silbernitrat das leicht lösliche, nicht krystallisirbare salpetersaure Salz darstellt und dessen Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung zersetzt, wobei die Verbindung sich in feinen, zu halbkugeligen Massen vereinigten Nadeln ausscheidet. Sie enthält $3H_2O$ (104).

Schwefelsaures Aethylchinin 2 $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5)SO_4 + 8H_2O$, (21), wurde aus der Jodverbindung durch schwefelsaures Silber, das saure Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5\,SO_4H + 2H_2O$ (21), aus der freien Base dargestellt. Letzteres ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger leicht, als das neutrale Salz löslich und krystallisirt daraus in Nadeln.

Aethylchiniumhydroxyd. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5.OH$ (21, 104,) wird aus dem Jodäthylchinin durch Silberoxyd gewonnen. Die stark alkalisch reagirende wässrige Lösung hinterlässt beim

Verdunsten über Schwefelsäure einen nicht krystallinischen, nur sehr langsam fest werdenden Rückstand. Aether scheidet aber aus ihr einen bald krystallinisch erstarrenden Syrup ab. Die Base zersetzt sich schon bei 120° unter Verbreitung eines an Chinolin erinnernden Geruchs.

Dijodmethylchinin. $C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3J)_2$ (116), entsteht beim Erhitzen von Chinin mit 2 Mol. Methyljodid auf 100°, oder beim anhaltenden Kochen des Jodmethylchinins mit Methyljodid am Rückflusskühler. Aus der durch Kochen mit Thierkohle gereinigten wässrigen Lösung scheidet sich die Verbindung in kleinen, gelben, glänzenden Krystallen aus, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren und nicht unzersetzt schmelzbar sind.

Dijodäthylchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2$ (117), bildet sich bei anhaltendem Erhitzen von Chinin mit überschüssigem Aethyljodid und Aetzkali. Es krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist in gelben Tafeln mit $3H_2O$. Schmp. 115°.

Jodäthyl-Jodmethylchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J . C_2H_5J$ (116) wird durch Kochen von Jodmethylchinin und Aethyljodid in alkoholischer Lösung gewonnen. Es krystallisirt aus heissem Wasser in goldglänzenden, dünnen Blättchen, die sich am Licht bräunen und erst bei 206—208° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Jodmethyl-Jodäthylchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J \cdot CH_3J$ (116), auf gleiche Weise aus Jodäthylchinin und Methyljodid gewonnen, bildet dicke, hellgelbe Prismen mit $1H_2O$, die lichtbeständiger sind, als die vorige Verbindung und schon bei 157—160° unter Zersetzung schmelzen.

Zersetzungen des Chinins. Am Licht färben sich die Chininsalze gelb, besonders leicht das phosphorsaure und das arsensaure Salz. Auch die schwefelsaure wässrige Lösung des Chinins wird am Licht bald gelb und schliesslich braun. Das Chinin verwandelt sich dabei zum Theil in eine rothe, amorphe, nicht mehr basische Substanz, neben welcher etwas Chinicin zu entstehen scheint. (31). Bei sehr vorsichtigem Erhitzen des Chinins sublimirt ein kleiner Theil (vielleicht Chinicin) als gelbes Pulver, bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein.

Durch Erhitzen mit Glycerin auf 180—210° wird die Hauptmenge des Chinins in das isomere Chinicin umgewandelt, während gleichzeitig eine rothe, nicht mehr basische Substanz entsteht. (31). Wenn Chininsalze, und zwar am besten solche, welche vor der Zersetzung schmelzbar sind, wie das saure Sulfat, längere Zeit auf 120—130° erhitzt werden, so gehen sie ebenfalls in Salze des Chinicins über (119). Beim Schmelzen des Chinins mit Kaliumhydroxyd destillirt als erstes Reactionsprodukt eine Base, welche nicht, wie beim Cinchonin, und wie früher auch für das Chinin angenommen wurde, (120, 75) Chinolin, sondern ein bei 280° siedendes Oxylepidin $C_{10}H_9NO$ resp. ein Methoxylchinolin ist. Ausserdem entsteht ein festes Produkt, welches anscheinend mit dem aus Cinchonin neben Chinolin entstehenden identisch ist und wie dieses in einer zweiten Reactionsphase neben flüchtigen Fettsäuren Aethylpyridin liefert. (121).

Mit gepulvertem Zinknatrium und überschüssigem Zinkstaub liefert das Chinin in Rothglühhitze neben Cyannatrium ein angenehm nach Kümmelöl riechendes stickstofffreies, öliges Destillat. (39).

Rauchende Schwefelsäure wirkt schon in der Kälte auf Chinin ein. Nach einiger Zeit wird die Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, durch Ammoniak nicht mehr gefällt. Durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Baryum und genaues Zerlegen der Baryumsalzlösung mit Schwefelsäure erhält man die Sulfochininsäure (122), als amorphe, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche Masse von der Formel $C_{40}H_{48}N_4O_4 \cdot SO_3$. Ihr Baryumsalz ist ebenfalls eine amorphe, sehr leicht lösliche Masse.

Trocknes Chlor färbt Chinin carminroth und verwandelt es schliesslich in eine leicht lösliche Masse (123.) Wird das Chlor zu in Wasser suspendirtem Chinin geleitet, so färbt sich die entstehende Lösung bald hellroth, violett und

schliesslich dunkelroth, worauf die Färbung wieder abnimmt und eine rothe, klebrige Substanz sich an die Gefässwandungen ansetzt (124). Eine saure wässrige, Lösung von Chinin giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die als Chininreaction benutzte Grünfärbung. Wird dabei statt des Chlorwassers eine gesättigte Chlorkalklösung angewandt, so entsteht ein grüner, harziger Niederschlag, das sogen. Thalleiochin (125), neben anderen, als Rusiochin und Melanochin bezeichneten Substanzen. Das Thalleiochin ist unlöslich in Wasser, Kohlenwasserstoffen, Aether und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und Glycerin. Die alkoholische Lösung färbt Seide und Wolle grün.

Wird Chinin mit wässriger Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 sechs bis zehn Stunden auf 140—150° erhitzt, so wird Methylchlorid abgespalten, und aus der verdünnten Flüssigkeit fällt Ammoniak das Apochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, (113). Bei Anwendung einer in der Kälte völlig gesättigten Salzsäure entsteht durch Addition von 3 Mol. Salzsäure salzsaures Hydrochlorapochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl$. (S. unter »Apochinin«.)

Oxydation. Wird Chinin mit gleichen Theilen Jodsäure und etwas Wasser zusammengerieben, so tritt unter Gasentwicklung eine Reihe kleiner Explosionen auf (127). Beim Kochen von Chinin mit Bleisuperoxyd und Wasser unter jeweiligem Zusatz von etwas Schwefelsäure entsteht eine rothe Masse, von der sich nur ein Theil in Wasser löst, der Rest aus Alkohol krystallisirbar ist (128).

In neuerer Zeit sind durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Chinin und auf andere Chinaalkaloide verschiedene krystallisirbare Säuren erhalten, die sich vom Chinolin und vom Pyridin ableiten: Durch Kochen einer schwefelsauren Chininlösung mit Chromsäure entsteht unter Kohlensäureentwicklung neben mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren die Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$ (eine Methoxylchinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OCH_3) \cdot (CO_2H)$, und eine zweite nicht flüchtige Säure deren Lösung beim Verdampfen einen nicht krystallisirbaren Syrup hinterlässt. (129, 130). Wird Chinin mit der 25 bis 30fachen Menge Salpetersäure zwei bis drei Tage lang gekocht, bis die Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, so enthält diese als einziges wesentliches Oxydationsprodukt die als Cinchomeronsäure bezeichnete Pyridindicarbonsäure $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N \cdot (CO_2H)_2$ (131). Beim Kochen von Chinin mit übermangansaurem Kalium und starker Kalilauge wird gegen die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak entwickelt (132, 133). Dabei entsteht neben Oxalsäure eine Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N \cdot (CO_2H)_3$ (134), welche beim Erhitzen auf 185—190° eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) (135), und bei weiterem Erhitzen eine Pyridinmonocarbonsäure liefert. Dieselbe Pyridintricarbonsäure wurde durch Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Chinin in neutraler, kalter Lösung gewonnen (136). Sie ist identisch mit derjenigen, welche auch aus Cinchoninsäure oder direkt aus Cinchonin, Conchinin und Cinchonidin entsteht (135). Wirkt übermangansaures Kalium in der Kälte auf eine Lösung von Chininsulfat ein, die mit genau soviel Schwefelsäure versetzt ist, dass alles Kalium als neutrales Sulfat gebunden werden kann, so enthält die filtrirte Lösung, falls 4 Atome disponibler Sauerstoff auf 1 Mol. Chinin kommen, fast nur Ameisensäure. Aus dem Manganniederschlag wird durch heissen Weingeist Chitenin, $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$ ausgezogen (129). Ueber die Constitution des Chinins s. unter »Cinchonin«.

Cinchonin. $C_{19}H_{22}N_2O$.

Das Cinchonin wurde 1820 von PELLETIER und CAVENTOU entdeckt, oder doch zuerst rein dargestellt und näher untersucht. (Vergl. unter »Chinin«).

PELLETIER und DUMAS (16) fanden (in jetzigen Atomgewichten ausgedrückt) die Zusammensetzung, $C_{20}H_{20}N_2O_{1\frac{1}{2}}$, LIEBIG (17, 18), $C_{10}H_{11}NO_{\frac{1}{2}}$, REGNAULT (19), $C_{20}H_{24}N_2O$, ebenso GERHARDT (137), LAURENT (20), $C_{19}H_{22}N_2O$, ebenso DOLLFUS (97). Nachdem HLASIWETZ (138), die von LAURENT angefochtene REGNAULT'sche Formel bestätigt gefunden hatte, nach welcher das Cinchonin in seiner Zusammensetzung vom Chinin nur durch einen Mindergehalt von einem Sauerstoffatom sich unterschied, war diese Formel lange die allgemein angenommene, bis SKRAUP (139), die LAURENT'sche Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ wieder herstellte. (Vgl. indess (180).

Das zeitweilig unter dem Namen »Huanokin« (ERDMANN Ann. 100 pag. 341) unterschiedene Alkaloid aus Huanukorinden, sowie das aus Chinoïdin isolirte »Betacinchonin« (SCHWABE, Arch. Pharm. 203 pag. 273) haben sich als mit dem Cinchonin identisch erwiesen (DE VRIJ. Journ. pr. Ch. 73 pag. 256 und HESSE, Ann. 122, pag. 226.)

Das Cinchonin kommt selten allein oder fast allein in Chinarinden vor. Meistens begleitet es das Chinin. Durch das bei der Fabrikation des letzteren als Nebenprodukt erhaltene Cinchonin wird der ganze Bedarf an diesem Alkaloid gedeckt, so dass fast niemals Chinarinden nur ihres Cinchoningehaltes wegen verarbeitet werden.

Darstellung. Bei der Verarbeitung der an Cinchonin relativ armen Chinarinden auf Chinin und Cinchonin bleibt das letztere wesentlich in den Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins. Es wird daraus durch Natronlauge im unreinen Zustande als harziger Niederschlag gefällt. Aus der Lösung desselben in heissem Weingeist wird das Cinchonin beim Erkalten in Krystallen abgeschieden. Man reinigt es durch Umkrystallisiren seines neutralen schwefelsauren Salzes, fällt durch Ammoniak und krystallisirt das Alkaloid nochmals aus Alkohol.

Eigenschaften. Das Cinchonin krystallisirt aus heissem Alkohol in durchsichtigen, glänzenden, wasserfreien Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems. (154). Aus den wässrigen Lösungen seiner Salze wird es durch Ammoniak in weissen, allmählich krystallinisch werdenden Flocken, aus Lösungen der Salze in verdünntem Weingeist in feinen, weissen Nadeln gefällt. Es besitzt einen bitteren Geschmack, der sich aber wegen der Schwerlöslichkeit der Base nur langsam entwickelt. Beim Erhitzen beginnt das Cinchonin schon unterhalb seines Schmelzpunktes, sich zu verflüchtigen und kann im Wasserstoff- oder Ammoniakstrom unzersetzt in langen Nadeln sublimirt werden. Der Schmelzpunkt wurde von CLAUS (180), bei 253°—254°, von CAVENTOU und WILLM (141), bei 257°, von SKRAUP (139), bei 268,8° (corr.) gefunden. Nach HESSE (142) schmilzt das Cinchonin, rasch erhitzt, bei 248—252° (uncorr.), bei langsamem Erhitzen wegen einer beginnenden Zersetzung schon niedriger (bis 236°). Das Cinchonin löst sich in 3810 Th. Wasser von 10°, in 3670 Th. von 20°, in 371 Th. Aether (spec. Gew. 0,73) von 20° (nach anderen Angaben erst in viel grösserer Menge Aether) in 140 Thln. Alkohol (spec. Gew. 0,852) bei 10° in 125,7 Thln. bei 20° (143). Die siedend gesättigte wässrige Lösung scheidet beim Erkalten nur Spuren ab. In verdünntem Ammoniak und wässrigen Alkalien ist das Alkaloid fast ganz unlöslich (143). Von Chloroform sind bei gewöhnlicher Temperatur nach HAGER 35 Th., nach PETTENKOFER 40 Th., nach OUDEMANS (144), aber von ganz alkoholfreiem Chloroform bei 17° 356 Theile zur Lösung erforderlich, während Gemische von Chloroform und Alkohol das Cinchonin viel reichlicher, und zwar zum Theil noch reichlicher als reiner Alkohol lösen. Aus Benzol wird das in der Wärme gelöste Cinchonin beim Erkalten fast vollständig wieder ausgeschieden. Petroleumäther nimmt nur von frisch gefälltem, amorphen Cinchonin geringe Spuren auf (DRAGENDORFF).

Das Cinchonin ist rechtsdrehend. Die Grösse des Drehungsvermögens wird von der Natur des Lösungsmittels und der Concentration der Lösung sehr wesentlich beeinflusst (144—146), OUEDEMANNS (147), fand bei 17° für die Lösung in absolutem Alkohol (c = 0,5 bis 0,75).

$(\alpha)_D = 223,3$, für die Lösung in Chloroform:
$(\alpha)_D = 214,8$, wenn $c = 0,455$,
$(\alpha)_D = 213,3$, wenn $c = 0,535$ und
$(\alpha)_D = 209,6$, wenn $c = 0,560$.

Durch Säuren kann das Drehungsvermögen je nach deren Natur und Menge vermindert oder vergrössert werden (145).

Die sauren Lösungen des Cinchonins zeigen keine Fluorescenz.

Reactionen. Das Cinchonin giebt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Färbung. Ueberjodsäure wird unter Abscheidung von Jod zersetzt. Rhodankalium fällt aus nicht zu verdünnten Cinchoninsalzlösungen einen käsigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag. Die Formverschiedenheit der so aus verschiedenen Chinaalkaloiden erhaltenen Niederschläge soll für die mikroskopische Unterscheidung der letzteren verwendbar sein (148), Vgl. (98). Von den allgemeinen Alkaloidreagentien giebt Kaliumquecksilberjodid noch bei einer Verdünnung von 1 : 600000 Opalescenz, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid bei 1 : 200000 deutliche Trübung, Pikrinsäure bei 1 : 100000 deutliche Trübung, Gerbsäure bei 1 : 40000 erst allmählich schwache Trübung; Quecksilberchlorid trübt nur noch schwach bei 1 : 10000, Platinchlorid bei 1 : 500. Jod-Jodkalium fällt noch bei einer Verdünnung von 1 : 500000. Aus dem Niederschlag wird durch unterschwefligsaures Natrium unter Entfärbung Cinchonin ausgeschieden. (DRAGENDORFF). Aus weinsäurehaltiger Lösung wird das Cinchonin durch doppelt kohlensaures Natrium erst beim Erhitzen gefällt (143).

Für die analytische Trennung des Cinchonins vom Chinin ist namentlich seine Schwerlöslichkeit in Aether zu benutzen.

Salze. Das Cinchonin ist eine starke Base. Es treibt beim Kochen mit Ammoniaksalzen das Ammoniak aus (145). Seine alkoholische Lösung reagirt deutlich alkalisch. Es bildet neutrale und saure Salze. Dieselben sind im Allgemeinen in Wasser leichter löslich, als die entstprechenden Chininsalze. Sie werden meistens ebenfalls leicht von Weingeist, einige auch von Chloroform gelöst. Die Cinchoninsalze mancher organischen Säuren (Essigsäure, Citronensäure) werden beim Kochen ihrer Lösung unter Abscheidung der freien Base zerlegt (143).

Salzsaures Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ (14, 149, 143), krystallisirt in vierseitigen Prismen des rhombischen Systems und kann in so feinen, leichten Nadeln erhalten werden, dass es zur Verfälschung des schwefelsauren Chinins benutzt wird. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber im Exsiccator, werden bei 100° wasserfrei und schmelzen über 130°. Sie lösen sich bei 10° in 24 Th. Wasser, bei 16° in 1,3 Th. Weingeist vom spec. Gew. 0,85, bei 15° in 273 Th. Aether. Für die wässerige Lösung bestimmte Hesse (146) $(\alpha)_D = + 165,5 - 2,425 \cdot c$.

Saures salzsaures C. $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl$ (150), entsteht bei Einwirkung von Salzsäuregas auf Cinchonin und scheidet sich in schönen Krystallen ab, wenn Cinchonin mit überschüssiger Salzsäure übergossen, in Weingeist gelöst und diese Lösung einer sehr langsamen Verdunstung überlassen wird. Orthorhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Beim Durchleiten von Chlor durch seine Lösung scheidet sich saures salzsaures Dichlorcinchonin aus.

Bromwasserstoffsaures C. (46) bildet lange, glänzende, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Saures bromwasserstoffsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O . 2HBr$ (46), Rhomboëdrische Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich.

Jodwasserstoffsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ + H_2O$, (151, 19, 143). Das Salz wird beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung von Cinchonin in wässriger Jodwasserstoffsäure, oder bei Zersetzung des salzsauren Salzes mit Jodkalium z. Th. als blassgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel, z. Th. in zarten, farblosen, anscheinend monoklinen Prismen abgeschieden. Es ist in Wasser weniger leicht löslich, als das salzsaure Salz, löst sich auch in Aether und sehr leicht in Chloroform. Die letztere Lösung scheidet aber bald lange Nadeln eines andern, in Chloroform schwer löslichen Salzes ab (143).

Saures jodwasserstoffsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ + H_2O$ (30). Goldgelbe Blättchen.

Saures fluorwasserstoffsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HFl$ (51), krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in farblosen, vierseitigen Prismen, die bei 100° milchweiss werden, sich in höherer Temperatur purpurroth färben und unter Entwicklung von Fluorwasserstoff ein rothes Sublimat geben.

Chlorsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot ClO_3H + \frac{1}{2}H_2O$ (152). Weisse, lockre Schuppen, in der Hitze explodirend.

Saures überchlorsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O . 2ClO_4H + H_2O$ (?) (53), wird durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit überchlorsaurem Baryum und Verdunsten des Filtrats in grossen, glänzenden Prismen erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 160° unter Verlust des Krystallwassers und explodirt in höherer Temperatur. Seine Lösung zeigt selbst bei grosser Verdünnung schönen Dichroismus in Blau und Gelb.

Jodsaures Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot JO_3H$ (54, 19). Feine, weisse, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliche Nadeln, die bei 120° verpuffen.

Ueberjodsaures C. scheidet sich beim vorsichtigen Verdunsten einer mit Ueberjodsäure versetzten weingeistigen Cinchoninlösung in kurzen, farblosen, an der Luft gelb werdenden Prismen aus (55).

Salpetersaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot NO_3H + \frac{1}{2}H_2O$ (14, 143), krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in grossen, oft mehrere Centimeter langen monoklinen Zwillingskrystallen In der Hitze scheidet es sich leicht ölig aus, erstarrt dann wachsartig und wird erst allmählich krystallinisch. Es löst sich bei 12° in 26,4 Thl. Wasser, in der Hitze viel leichter.

Schwefelsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)SO_4H_2 + 2H_2O$ (14, 19, 153, 143). Harte, durchsichtige, glasglänzende monokline Prismen (154), die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei dieser Temperatur, namentlich beim Reiben, mit blassgrünem Licht leuchten. Die Krystalle lösen sich bei 13° in 65,5 Thln. Wasser (HESSE), in 14 Thln. siedendem Wasser (SCHWABE), und bei 11° in 5,8 Thln. 80 ∜ Alkohol (HESSE). Auch in Chloroform sind sie etwas löslich, aber nicht in Aether. Drehungsvermögen in wässriger Lösung: $(\alpha)_D = + 170,3 - 0,855 \cdot c$, für die Lösung in 97 ∜ Alkohol: $(\alpha)_D = + 193,29 - 0,374 \cdot c$ (146).

Saures schwefelsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot SO_4H_2 + 3H_2O$ (153), krystallisirt beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung in wasserhellen rhombischen Octaëdern, die an trockner Luft etwas verwittern, bei 14° in 0,46 Thln. Wasser, in gleichen Theilen absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind.

Unterschwefligsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)S_2O_3H_2 + 2H_2O$ (68, 143), wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch unterschwefligsaures Natrium krystallinisch gefällt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Prismen, die bei 16° in 157 Thln. Wasser, in der Hitze viel leichter löslich sind.

Dithionsaures C., (69), ist ebenfalls krystallisirbar.

Phosphorsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)PO_4H_3 + 12H_2O$, (14, 143), aus Phosphorsäure und überschüssigem Cinchonin dargestellt, bildet concentrisch gruppirte, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Arsensaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)AsO_4H_3 + 12H_2O$, (14, 143). Lange, leicht lösliche Prismen.

Chromsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot Cr_2O_7H_2$, (73, 51, 143), wird aus salzsaurem Cinchonin durch dichromsaures Kalium in kleinen, ochergelben Prismen, in der Wärme als harzige Masse gefällt. Das noch feuchte, krystallinische Salz zersetzt sich leicht am Licht. Das im Exsiccator getrocknete verkohlt schon bei 100° und verglimmt dann an der Luft. Das Salz löst sich in 80 Thln. siedendem Wasser.

Sulfocyansaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CNSH$, (97, 98), wird durch Rhodankalium aus Cinchoninsalzlösungen als weisser, käsiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag, aus warmen, verdünnten Lösungen direkt in hübschen Prismen oder sechsseitigen Blättchen gefällt. Es löst sich bei 20° in 474 Theilen Wasser.

Cyanursaures C., durch Auflösen des Alkaloids in siedend gesättigter Cyanursäurelösung erhalten, bildet flache, vierseitige Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich sind und bei 100° 17, 79 ∜ Wasser verlieren (51).

Ameisensaures C., (76), ist sehr leicht löslich, schwierig krystallisirend.

Essigsaures C. Die Lösung dieses Salzes scheidet, wie die des vorigen, leicht Cinchonin aus; die dadurch sauer gewordene Flüssigkeit hinterlässt schliesslich einen amorphen Rückstand (14, 143).

Oxalsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)C_2O_4H_2 + 2H_2O$, (14, 143, 146). Das neutrale Salz wird durch oxalsaures Ammoniak aus Cinchoninsalzlösungen als krystallinisches Pulver gefällt. Es lässt sich aus heissem Wasser in grösseren Prismen krystallisiren, die bei 10^0 in 104 Thln. Wasser löslich sind und bei 130^0 wasserfrei werden. Von Oxalsäure wird es zu leicht löslichem sauren Salz gelöst.

Saures bernsteinsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_4$ (143), krystallisirt mit $1H_2O$ in grossen, derben Prismen, mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in langen, schiefwinkligen Nadeln. Es löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt in beiden Formen bei 110^0 zu einer dunkelrothen Masse.

Roccellsaures C., (143). Amorphe, unlösliche Masse.

Oxalursaures C., (51), aus Parabansäure und überschüssigem Cinchonin als amorphe, allmählich krystallinisch werdende Masse erhalten.

Harnsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_5H_4N_4O_3$ (51), krystallisirt aus der durch Kochen von Harnsäure mit überschüssigem, frisch gefälltem Cinchonin und viel Wasser erhaltenen Flüssigkeit beim Erkalten in schwer löslichen Prismen, die beim Trocknen undurchsichtig werden und sich unter lebhafter Bewegung in zahllose kleine Krystalle von andrer Form zerklüften.

Weinsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (14, 79, 80, 143), krystallisirt aus einer heiss bereiteten Lösung von Cinchonin in saurem weinsaurem Kalium in Form grosser Büschel von Krystallnadeln und lässt sich auch durch Fällen von salzsaurem Cinchonin mit neutralem weinsaurem Kalium darstellen. Es reagirt schwach alkalisch und löst sich bei 15^0 in 33 Thln. Wasser.

Saures weinsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + 4H_2O$ (80, 143), krystallisirt in gut ausgebildeten, perlglänzenden Krystallen des rhombischen Systems, die sich bei 16^0 in 101 Thln. Wasser, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol lösen, bei 120^0 sich dunkel färben und bei 170^0 Cinchonin und Traubensäure liefern.

Saures linksweinsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ (80), scheidet sich aus einer Auflösung von Cinchonin in sehr überschüssiger Linksweinsäure in perlglänzenden Nadeln aus, die sehr schwer in Wasser und auch erst in 338 Thln. absolutem Alkohol von 19^0 löslich sind. Bei 170^0 zersetzt es sich wie das rechtsweinsaure Salz.

Citronensaures C., (143). Durch Fällung von salzsaurem Cinchonin mit neutralem citronensaurem Kalium entsteht das normale Salz $3(C_{19}H_{22}N_2O)C_6H_7O_8 + 4H_2O$. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung zunächst als ein Oel ab, welches sich später zu langen, concentrisch gruppirten, bei 12^0 in 48,1 Thln. Wasser löslichen Nadeln umsetzt.

Das zweibasische Salz, $2(C_{19}H_{22}N_2O)C_6H_7O_8 + 4H_2O$, wird aus Cinchonin und überschüssiger Citronensäure erhalten. Es bildet kleine Prismen, die bei 15^0 in 55,8 Thln. Wasser löslich sind.

Gerbsaures C., (14), ist ein gelblich weisser, in kaltem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag.

Benzoësaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_7H_6O_2$ (143), krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, bei 15^0 in 163 Thln. Wasser löslich.

Hippursaures C. ist amorph (51).

Chinasaures C., (88), krystallisirt aus einer concentrirten Lösung von Cinchonin in wässriger Chinasäure in seideglänzenden Nadeln mit $2H_2O$, die bei 15^0 schon in ihrem halben Gewicht Wasser, weniger leicht in Weingeist, löslich sind.

Mellithsaures C., (87), wird durch Mellithsäure aus weingeistiger Cinchoninlösung als weisser Niederschlag gefällt.

Pikrinsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot 3(C_6H_2(NO_2)_3OH)$ (163, 143). Gelber, allmählich dicht und krystallinisch werdender Niederschlag.

Doppelsalze. Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HClPtCl_4$ (45, 138), wird durch Fällung einer sauren wässrigen Lösung des salzsauren Cinchonins mit Platinchlorid als hellgelber,

aus alkoholischer Lösung als fast weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich bei längerem Kochen in etwa 500 Thln. Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure. Der aus möglichst neutralen Lösungen von salzsaurem Cinchonin und Platinchlorid entstehende gelbe, flockige Niederschlag besteht wesentlich aus dem neutralen Doppelsalz $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ (142). Ein zweites, wasserfreies, neutrales Doppelsalz $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)PtCl_4$ erhält man in kleinen orangefarbenen Krystallen, wenn Natriumplatinchlorid als Fällungsmittel angewandt wird (236).

Salzsaures C. = Quecksilberchlorid, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ (155, 94, 156,) wird durch Zusatz von Wasser aus einer mit Quecksilberchlorid versetzten weingeistigen Lösung von salzsaurem Cinchonin als weisser, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag ausgeschieden. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und in Weingeist.

Salzsaures C. = Zinkchlorid, (95). Die Doppelsalze $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl)ZnCl_2 + 2H_2O$ und $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HCl)ZnCl_2 + H_2O$ lassen sich in gleicher Weise, wie die entsprechenden Chininverbindungen darstellen.

Salzsaures C. = Cadmiumchlorid, (157), $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)CdCl_2 + H_2O$ bildet grosse Krystalle.

Salzsaures C. = Zinnchlorür, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$ (143), bildet gelbe, grosse Prismen, die sich aus einer Mischung von salzsaurem Cinchonin und Zinnchlorür über einer zuerst niederfallenden ölartigen Verbindung abscheiden. Sie schmelzen bei 100°.

Salzsaures C. = Goldchlorid, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ (30), wird durch Fällung als schweres, hellgelbes, über 100° schmelzendes Pulver erhalten.

Jodwasserstoffsaures C. = Quecksilberjodid, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ \cdot HgJ_2$ (155). Weisser amorpher Niederschlag. Eine krystallinische Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ \cdot HgJ_2$ wird von GROVES beschrieben (158).

Jodwasserstoffsaures C. = Quecksilbercyanid, (155), $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ \cdot Hg(CN)_2$, wurde als weisser, flockiger Niederschlag erhalten.

Cyanwasserstoffsaures C. = Platincyanür. Die Verbindung $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot CNH) \cdot Pt(CN)_2 + 3H_2O$ erhielt DELFFS (159), durch Fällung von Cinchoninsalzlösungen mit Kaliumplatincyanür. Durch Zersetzung von Baryumplatincyanür mit schwefelsaurem Cinchonin gewann MARTIUS (160), ein in wasserfreien Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Ferrocyanwasserstoffsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot Fe(CN)_6H_4 + 2H_2O$ (97, 161, 162), entsteht durch Fällung aus weingeistigen Lösungen von Cinchonin und Ferrocyanwasserstoffsäure oder aus concentrirten wässrigen Lösungen von Cinchoninsalzen und Ferrocyankalium. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser krystallisirbar.

Ferridcyanwasserstoffsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot Fe_2(CN)_{12}H_6 + 4H_2O$ (97), wird aus salzsaurem Cinchonin und Ferridcyankalium als citronengelber, aus spiessigen Krystallen bestehender Niederschlag erhalten.

Weinsaures C. = Antimonoxyd, (143, 30), wurde von HESSE durch Zersetzung von schwefelsaurem Cinchonin mit weinsaurem Baryum-Antimonoxyd dargestellt und beim Verdunsten der Lösung bald in Warzen mit 2,4§, bald in salpeterähnlichen Prismen mit 9,95§ Krystallwasser erhalten.

Sonstige Verbindungen und Derivate des Cinchonins.

Die Phenolverbindungen der Cinchoninsalze sind amorph, ölig, leicht löslich in Wasser. Freies Cinchonin scheint überhaupt keine Phenolverbindung zu geben (98). (Vergl. unter »Chinin«).

Mit Schwefelwasserstoff giebt das Cinchonin bei Luftzutritt anscheinend ein Gemenge höchst unbeständiger Polysulfurete (102).

Hydrocinchonine entstehen durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cinchonin: (164, 126, 104, 165—167).

Dihydrodicinchonin, $2(C_{19}H_{22}N_2O)H_2$ (167), zuerst von ZORN (126) dargestellt und als »krystallisirbares Hydrocinchonin« bezeichnet. Es bildet sich bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchonin in essigsaurer oder schwefel-

saurer Lösung. Von der gleichzeitig entstehenden nächsten Verbindung kann es durch Aether, worin es fast unlöslich ist, getrennt werden. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, wasserfreien Schüppchen, bei langsamer Ausscheidung in wohlausgebildeten, dünnen Blättern, die bei 257—258° schmelzen. Sein schwefelsaures Salz krystallisirt mit $2H_2O$ in langen, haarfeinen, weichen Krystallen (139). Mit Aethylbromid bildet das Dihydrodicinchonin beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr eine in Alkohol fast unlösliche, aus Wasser in Rhomboëdern krystallisirende Verbindung (126).

Hydrocinchonin, $C_{19}H_{24}N_2O$ (?) (126, 164—167). Diese neben der vorigen entstehende, in Aether lösliche Verbindung wurde als »amorphes Hydrocinchonin« bezeichnet, kann aber durch Fällen ihrer verdünnten salzsauren Lösung mit Alkalien auch krystallisirt erhalten werden und bildet dann gelbliche, dicke Tafeln (167). Ihre Salze sind gelb. — Dasjenige »Hydrocinchonin« (Cinchotin), welches zuerst von CAVENTOU und WILLM (141) bei der Oxydation von schwefelsaurem Cinchonin mit Kaliumpermanganat beobachtet wurde, ist mit dem obigen Hydrocinchonin nur isomer. Es ist ein natürlicher Begleiter des Cinchonins in den Chinarinden. (Vergl. unter »Cinchotin«).

Oxycinchonine, denen man nach der früheren Formel des Cinchonins die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2$ zuschrieb, die man also für isomer mit dem Chinin hielt, sind auf verschiedene Weise aus dem Cinchonin erhalten worden: Nach SCHÜTZENBERGER (168), soll ein derartiges Oxycinchonin beim Kochen von schwefelsaurem Cinchonin mit salpetrigsaurem Kalium entstehen. STRECKER (169), behandelte Dibromcinchonin in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd oder Kalilauge und erhielt so ein aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirendes Oxycinchonin, welches ein gut krystallisirendes neutrales Sulfat und ein hellgelbes Platindoppelsalz bildete. — A. KOPP (170), beschreibt drei krystallirbare Substanzen, die er aus Mono-, Anderthalb- und Dibromcinchonin erhalten habe, als Monooxycinchonin, Anderthalboxycinchonin und Dioxycinchonin.

Chlorhaltige Cinchonin-Derivate. Durch Einwirkung von Chlorgas auf eine warme, concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin scheidet sich das salzsaure Salz des Dichlorcinchonins als schweres Krystallpulver ab. Das durch Ammoniak daraus frei gemachte Dichlorcinchonin, $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O$, krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und wirkt rechtsdrehend. Sie liefert mit Säuren gut krystallisirbare Salze: das saure salzsaure Salz ist schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist. Seine Platinverbindung ist ein blassgelbes Pulver. Das saure bromwasserstoffsaure Salz bildet glänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, das salpetersaure Salz kleine, schwer lösliche Tetraëder (171).

Bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf verdünnte, schwach salzsaure Cinchoninlösung setzt sich an den Glaswandungen eine gelbliche, nur selten deutlich krystallinische Substanz ab, welche nur in Eisessig löslich ist und nach einer Chlorbestimmung die Verbindung $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O \cdot Cl_6 \cdot HCl$, sein könnte (172).

Durch gleichzeittige Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf trocknes salzsaures Cinchonin, Behandeln mit Wasser und Fällen mit Ammoniak erhielt KÖNIGS (175) eine chlorhaltige, sauerstofffreie Base von der Zusammensetzung, $C_{19}H_{21}ClN_2$, das Cinchoninchlorid. Dieselbe krystallisirt aus heissem Weingeist in weissen, breiten bei 72° schmelzenden rhombischen Prismen (191), ist in Wasser auch bei Siedhitze nur wenig löslich und giebt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid einen hellgelben, aus heisser Salzsäure in goldgelben Krystallen

zu erhaltenden Niederschlag. — Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Cinchoninchlorid in eine chlor- und sauerstofffreie Base $C_{19}H_{20}N_2$, übergeführt, welcher der Name Cinchen beigelegt wurde (191).

Bromhaltige Derivate: Monobromcinchonin, $C_{19}H_{21}BrN_2O$(150, 170), entsteht bei Einwirkung von Brom auf feuchtes bromwasserstoffsaures Cinchonin oder eine weingeistige Lösung dieses Salzes. Es wird aus der weingeistigen Lösung seines Salzes durch Ammoniak krystallinisch gefällt und kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt werden.

Das saure salzsaure Salz ist mit dem entsprechenden Cinchoninsalz isomorph. Mit Platinchlorid giebt es das Doppelsalz, $C_{19}H_{21}BrN_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ als blassgelbes Pulver.

Sesquibromcinchonin, $C_{38}H_{41}Br_3N_4O_2$(?))150, 170), entsteht neben der vorigen Verbindung. Sein bromwasserstoffsaures, salzsaures und salpetersaures Salz sind in Weingeist fast unlöslich.

Dibromcinchonin, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ (176, 169, 170), erhält man durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf salzsaures Cinchonin in der Wärme und Fällen der heissen, alkoholischen Lösung durch Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen Prismen und Blättchen, oder in rechtwinkligen Octaëdern mit $1H_2O$. Sein saures salzsaures Salz scheidet sich aus siedender Lösung in rhombischen Tafeln aus. Es ist isomorph mit dem isomeren sauren bromwasserstoffsauren Salz des Dichlorcinchonins (176).

Concentrirte Bromwasserstoffsäure führt das Cinchonin beim Erhitzen in Hydrobromapocinchonin über (174, 177). (S. unter Apocinchonin.)

Jodhaltige Derivate. PELLETIER (107) erhielt durch Zusammenreiben von Cinchonin mit dem halben Gewicht Jod und Behandeln mit Alkohol neben jodwasserstoffsaurem Salz safrangelbe Blätter eines Jodcinchonins, $2(C_{19}H_{22}N_2O)J_2$. Nach BAUER (108) ist diese Verbindung, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ_2 + 2H_2O$. (»Cinchonindijodid«). Cinchonintrijodid, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ_3 + H_2O$ (118, 108) entsteht aus neutraler, weingeistiger Lösung von jodwasserstoffsaurem Cinchonin und der berechneten Menge Jodtinctur als rothbrauner Niederschlag. Krystallisirt aus alkoholischer Lösung in schönen, rothbraunen Tafeln oder Prismen des rhombischen Systems. Schmp. 90—92°. Die Verbindung bildet sich auch durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von jodwasserstoffsaurem Cinchonin.

Von Acidperjodiden des Cinchonins (vergl. unter Chinin) wurden von JÖRGENSEN dargestellt: (110, 111 Vergl. 109), $8(C_{19}H_{22}N_2O)6SO_4H_2 \cdot 6HJ \cdot J_{10} + 12H_2O$, in undeutlich krystallinischen Warzen, $4(C_{19}H_{22}N_2O)\ 2SO_4H_2 \cdot 4HJ \cdot J_{10}$ in dünnen, braunen Blättern oder fast schwarzen Prismen, $2(C_{19}H_{22}N_2O)SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_6$, in schwarzen Prismen mit bläulichem Reflex, $2(C_{19}H_{22}N_2O)SiO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_6$, der vorigen Verbindung sehr ähnlich, $4(C_{19}H_{22}N_2O)\ 2C_2O_4H_2 \cdot 4HJ.J_{10}$ in schwarzen, glänzenden, rhombischen Prismen, $2(C_{19}H_{22}N_2O)HCl\ 3HJ \cdot J_4$ in hellbraunen Blättern.

Acetylcinchonin, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_2H_3O$, entsteht beim Erhitzen von Cinchonin mit Acetylchlorid (105) oder Essigsäureanhydrid (113). In Weingeist, Aether und Chloroform leicht lösliche, in gelinder Wärme schmelzende, amorphe Masse, die durch Kalilauge allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Rückbildung von Cinchonin verseift wird. Das Platindoppelsalz bildet orangerothe Krystalle und enthält, wie die amorphe Goldverbindung, $1H_2O$.

Benzoylcinchonin. $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_7H_5O$ (105). Cinchonin löst sich unter Erhitzung in Benzoylchlorid, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von salzsaurem Benzoylcinchonin. Ammoniak scheidet aus dessen Lösung die Base als amorphe, klebrige, allmählich erhärtende Masse ab. Die Platinverbindung, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot C_7H_5O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ist schwer löslich.

Alkylderivate des Cinchonins (178, 104, 179—181). Gegen die Bromide und Jodide der Alkoholradicale verhält sich das Cinchonin wie das Chinin; die Additionsprodukte werden in der Hitze schon durch Kalilauge zersetzt und die dabei entstehenden Basen können sich ihrerseits wieder zu Methyljodid u. s. w. addiren:

Brommethylcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Br + H_2O$ (179), entsteht schon in der Kälte aus Methylbromid und Cinchonin in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus Wasser, worin es nur mässig leicht löslich ist, in grossen, meistens gelblich gefärbten Krystallen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei 265—269° unter Zersetzung zu einer fast schwarzen Masse schmelzen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Methylbromid bildet es Dibrommethylcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (CH_3Br)_2$, welches bis jetzt nur als syrupdicke, in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit erhalten wurde.

Jodmethylcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$ (178, 179), entsteht unter Selbsterhitzung aus gepulvertem Cinchonin und Methyljodid. Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, wasserfreien Nadeln, die bei 254° unter Zersetzung schmelzen. Mit Jodtinctur liefert es Methylcinchonintrijodid $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J_3$ (118), welches aus Weingeist in braunen, diamantglänzenden, bei 161—162° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Dijodmethylcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (CH_3J)_2 (+H_2O?)$ (179), entsteht beim Erhitzen von Cinchonin oder der Monojodmethylverbindung mit der geeigneten Menge Methyljodid auf 150°. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in prachtvoll gelben Tafeln oder Prismen, die bei 235° unter Zersetzung schmelzen. — Selbst durch sehr verdünnte Kalilauge wird das Brommethylcinchonin (auffallend viel leichter, als die Jodverbindung) schon bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad zersetzt, — ebenso durch Kochen mit Barytlösung und beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 120—130°. Das so entstehende

Methylcinchonin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$ (179), ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen, farblosen, am Licht sich rosenroth färbenden Tafeln, die bei 74° schmelzen. Aus der salzsauren Lösung der Base werden durch die Chloride von Quecksilber, Platin und Gold Doppelsalze gefällt (178, 179), von denen die Platinverbindung, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, als ein hellgelbes, am Licht braun werdendes Pulver, die Goldverbindung, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$, als ein bei 93° schmelzendes, gelbes, sehr lichtempfindliches Pulver erhalten wurde.

Methylcinchoninhydroxyd, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3OH$ (178), entsteht aus Jodmethylcinchonin und feuchtem Silberoxyd. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und bleibt beim Verdunsten der Lösung als theilweise zersetzte Krystallmasse zurück.

Jodmethyl-Methylcinchonin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot CH_3J$ (179), scheidet sich in Krystallen aus einer alkoholischen Lösung von Methylcinchonin und Methyljodid aus. Es krystallisirt aus Wasser und Alkohol in glänzenden, meist zu Warzen gruppirten Nadeln, die bei 201° unter Zersetzung schmelzen.

Jodäthylcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$ (104, 180), wird am bequemsten durch allmählichen Zusatz des Aethyljodids zu einer siedenden, alkoholischen Cinchoninlösung bei Abschluss des Lichts dargestellt. Wasserfreie, weisse, seideglänzende Nadeln, die bei etwa 260° unter Zersetzung schmelzen. Mit weingeistiger Jodlösung bildet es

Aethylcinchonintrijodid, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J_3$ (118), dunkelbraune, bei 141—142° schmelzende Prismen.

Das Jodäthylcinchonin wird durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, wenn auch weniger leicht, als die entsprechende Methylverbindung.

Das Aethylcinchonin, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$ (180), wird dabei als Oel abgeschieden, geht aber nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung allmählich zum Theil in Krystalle über, die bei 49—50° schmelzen.

Aethylcinchoninhydroxyd, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5 \cdot OH$ (104), entsteht durch feuchtes Silberoxyd aus Jodäthylcinchonin.

Bromäthylcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Br$ (104), krystallisirt wasserfrei, Chloräthylcinchonin mit 1 Mol. Krystallwasser.

Das aus Aethylcinchonin gewonnene Platindoppelsalz, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ (180), bildet einen schön gelben, aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Niederschlag. Das Golddoppelsalz ist ein ähnlicher Niederschlag, der schon unter 100° schmilzt und am Licht schnell unter Ausscheidung von Gold zersetzt wird.

Jodäthyl-Aethylcinchonin, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O \cdot C_2H_5J$ (180), entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°, aus Aethylcinchonin und Aethyljodid. Es bildet aus Wasser oder Weingeist krystallisirt, feine, weisse, seideglänzende Nadeln, die bei etwa 242° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. Durch Kochen mit Kalilauge wird auch aus dieser Verbindung Jodwasserstoff abgespalten, wobei eine dem Aethylcinchonin ähnliche, in Wasser unlösliche Base (Diäthylcinchonin?) entsteht.

Cinchoninbenzylchlorid, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_7H_7Cl$ (181), bildet sich neben salzsaurem Cinchonin und einem rothen Farbstoff beim Kochen von Cinchonin mit dem halben Gewicht Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Es wird durch Auswaschen des Destillationsrückstands mit kaltem Wasser und Krystallisiren aus siedendem Wasser in wasserfreien, weissen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 248° unter Rothfärbung schmelzen. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit überschüssigem Benzylchlorid entsteht ein sehr leicht lösliches Produkt. (Dibenzylchloridverbindung?)

Benzylcinchonin, $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$ (181), aus dem Cinchoninbenzylchlorid durch Kochen mit Kalilauge darstellbar, bildet weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die sich am Licht roth färben, bei 117° schmelzen und bei 120° zersetzt werden. Sein Platindoppelsalz enthält $2H_2O$, während die isomere Platinchloridverbindung des Cinchoninbenzylchlorids wasserfrei ist.

Benzylcinchonin-Benzylchlorid, $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O \cdot C_7H_7Cl$ (181), wird aus seinen Componenten auf die gleiche Weise wie das Cinchoninbenzylchlorid gewonnen. Farblose Nadeln, die bei 255° unter Zersetzung schmelzen.

Benzylcinchoninhydroxyd, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_7H_7 \cdot OH$ (181). Diese Ammoniumbase entsteht aus dem Cinchoninbenzylchlorid durch feuchtes Silberoxyd. Mit Salzsäure bildet sie wieder Cinchoninbenzylchlorid, nicht das davon verschiedene salzsaure Benzylcinchonin.

Phenylirte Derivate des Cinchonins entstehen unter Ammoniakentwicklung beim Erhitzen neutraler Cinchoninsalze mit Anilin. Sie sind meistens nicht krystallisirbar (115).

Zersetzungen des Cinchonins. Beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—210° wird das Cinchonin in das isomere Cinchonicin (145) und ebenso das neutrale schwefelsaure Salz des Cinchonins in dasjenige der letzteren Base übergeführt (104). Mit rauchender Schwefelsäure giebt das Cinchonin die amorphe, leicht lösliche Cinchoninschwefelsäure, $2(C_{19}H_{22}N_2O)SO_3$ (122). Durch trockne Destillation mit Kaliumhydroxyd erhielt zuerst GERHARDT (120) aus dem Cinchonin unreines Chinolin. WILLIAMS (184) fand, dass hierbei neben Chinolin (und Pyrrol) Lepidin, Pyridin und Homologe des Pyridins entstehen, welche letztere (nämlich ein Lutidin, ein Collidin und ein Parvolin) DE CONINCK (185) von den damit nur isomeren, niedriger siedenden Basen des Thieröls unterschied. Nach WISCHNEGRADSKY und BUTLEROW (121, 186) entstehen die meisten dieser Basen durch tiefer eingreifende Zersetzung, die durch Einhalten geeigneter Reactionsbedingungen vermieden werden kann. Es bildet sich dann in einer ersten Phase der Reaction nur Chinolin neben einer festen Verbindung, welche in einem zweiten Stadium in fette Säuren und ein bei 166° siedendes Aethylpyridin zerlegt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupferoxyd wird aus Cinchonin und Kaliumhydroxyd nur Chinolin erhalten (187). Beim Erhitzen mit Zinknatrium und Zinkstaub verhält sich das Cinchonin ähnlich wie das Chinin (39). Beim Erhitzen mit Salzsäure wird es, ohne dass, wie beim Chinin, Methyl abgespalten würde, je nach der Concentration der Säure in Apocinchonin und Diapocinchonin, oder in Hydrochlorapocinchonin übergeführt (113). (S. unter »Apocinchonin«.)

Oxydation. Wird Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuper-

oxyd gekocht, bis eine Filtratprobe durch Alkalien nicht mehr gefällt wird, so hinterlässt das durch kohlensaures Blei von Schwefelsäure und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Filtrat beim Verdampfen eine amorphe, harte Masse, die als Cinchonetin bezeichnet worden ist. Sie zerfliesst an der Luft, löst sich in Wasser und Weingeist mit rother Farbe und schmeckt bitter (128). Dieselbe Substanz scheint auch bei der Oxydation des Cinchonicins durch übermangansaures Kalium zu entstehen (263). Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure [WEIDEL (188)] wird das Cinchonin wesentlich zu verschiedenen Säuren oxydirt, die sich vom Pyridin und Chinolin ableiten. Das Kochen wird fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak nicht mehr gefällt wird, die überschüssige Salpetersäure dann abdestillirt, der Rückstand unter Umrühren zum zähen Syrup eingedampft, dieser mit Wasser angerührt und in viel Wasser eingegossen. Aus der anfangs flockig getrübten Flüssigkeit setzen sich nach einiger Zeit körnige Krystalle unreiner Chinolsäure ab. Der Rest dieser Säure wird der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Nach dem Verdampfen der wässrigen Flüssigkeit krystallisirt zuerst ein Gemenge von Oxycinchomeronsäure, Cinchomeronsäure und Cinchoninsäure, später nur Cinchoninsäure. Von diesen Säuren ist die Cinchoninsäure, $C_{10}H_7NO_2$, als eine Chinolincarbonsäure, die auch aus Chinin entstehende Cinchomeronsäure, $C_7H_5NO_4$, als eine Pyridindicarbonsäure, die Oxycinchomeronsäure, $C_8H_5NO_6$, als eine Pyridintricarbonsäure erkannt worden. Die Chinolsäure tritt als Zwischenprodukt zwischen der Cinchoninsäure und der Cinchomeronsäure auf; sie kann durch Erhitzen mit Salpetersäure aus der Cinchoninsäure dargestellt und ihrerseits auf demselben Wege in Cinchomeronsäure übergeführt werden (131).

Ausser den genannten vier Säuren erhielt WEIDEL (189) aus den letzten rohen Mutterlaugen derselben ein basisches Oxydationsprodukt des Cinchonins. Der aus diesen unkrystallisirbaren Mutterlaugen nach der Neutralisation mit Ammoniak durch salpetersaures Silber erhaltene Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt. Das Filtrat giebt nach dem Verdampfen noch Cinchonin- und Cinchomeronsäure. Aus der letzten, dicken, braunen Mutterlauge wird dann bei monatelangem Stehen das salzsaure Salz des basischen Oxydationsprodukts als braunes Krystallmehl ausgeschieden. Dasselbe besitzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure und Waschen mit Alkohol die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_5 \cdot HCl$. Das Platindoppelsalz ist ein schwerlöslicher, krystallinischer Niederschlag, das salpetersaure Salz bildet leicht lösliche Prismen, das schwefelsaure mikroskopische Nadeln. Die noch nicht weiter untersuchte freie Base reducirt alkalische Kupferlösung.

Beim Kochen mit übermangansaurem Kalium und starker Kalilauge wird aus dem Cinchonin nahezu die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak entwickelt (132). In saurer Lösung wird das Cinchonin durch übermangansaures Kalium wesentlich in Cinchonetin übergeführt, unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure. Durch weitere Einwirkung entsteht dann Cinchoninsäure (von CAVENTOU und WILLM als Carboxycinchoninsäure bezeichnet) (141, 139).

Durch Oxydation des Cinchonins mittelst übermangansauren Kaliums in neutraler oder alkalischer Lösung entsteht dieselbe Pyridintricarbonsäure (Oxycinchomeronsäure), wie aus Chinin, Conchinin und Cinchonidin (136, 135). Chromsäure oxydirt das Cinchonin in schwefelsaurer Lösung zu Cinchoninsäure (190, 177).

Constitution der Chinabasen. Die nahen Beziehungen zwischen den

empirischen Formeln der Chinabasen und die theils identischen, theils nahe verwandten Zersetzungsprodukte, welche durch verschiedene Reactionen wenigstens aus den besser bekannten dieser Basen erhalten werden, lassen es nicht zweifelhaft, dass die letzteren ihrer chemischen Constitution nach sich nahe stehen. Die Zersetzungserscheinungen, auf welche die bisherigen Speculationen über die Constitution der Chinabasen sich stützen, sind weitaus am ausführlichsten beim Chinin und Cinchonin studirt worden. —

Die Bildung von Ammoniumbasen durch einmalige Addition von Alkyljodiden zu Chinin oder Cinchonin und Behandlung des Produkts mit Silberoxyd liess diese Alkaloide zunächst als tertiäre Aminbasen erkennen. Zu bestimmteren Ansichten über die Verkettung der Kohlenstoffatome in denselben wurde man namentlich durch die Auffindung der Beziehungen geführt, welche zwischen den Chinaalkaloiden und den Basen der Pyridin- und Chinolinreihe bestehen. Nachdem schon GERHARDT aus dem Cinchonin durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Chinolin, und aus dem Chinin eine ebenfalls für Chinolin gehaltene, später als ein Oxylepidin erkannte Base erhalten hatte, machte die Ermittlung der Constitution der Chinabasen sehr wesentliche Fortschritte, als einerseits die Oxydation der letzteren zu Chinolin- und Pyridin-Carbonsäuren gelang (WEIDEL, RAMSEY und DOBBIE, SKRAUP, KÖNIGS) und andererseits, ungefähr gleichzeitig, durch die Synthesen von KÖNIGS und BAEYER die Constitution des Chinolins, sowie durch dessen Ueberführung in Pyridincarbonsäuren und Pyridin (KÖNIGS) auch diejenige des letzteren festgestellt wurde.

Für das Cinchonin wurde man zunächst zu der Ansicht geführt, dass in seinem Molekül zwei Chinolinreste enthalten seien.

Die Beobachtung, dass aus Cinchonin in der Kalischmelze ausser Chinolin noch Aethylpyridin, sowie Ameisensäure und deren nächste Homologen entstehen, veranlasste dann WISCHNEGRADSKY (186) für das Cinchonin, unter Zugrundelegung der älteren Formel $C_{20}H_{24}N_2O$, die Constitution $CH_3 \cdot C_9H_7N \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot C_5H_5N \cdot C_2H_5$ als wahrscheinlich hinzustellen, also einen dihydrirten Methylchinolin- und einen dihydrirten Aethylpyridinrest, durch ein Fettsäureradical mit einander verknüpft, darin anzunehmen. KÖNIGS (191) hat indess darauf hingewiesen, dass die Annahme zweier Chinolinreste mit den Resultaten der Kalischmelzung nicht in Widerspruch stehe, sondern die Bildung von Aethylpyridin und niederen Fettsäuren sehr wohl der energischen Einwirkung des Aetzkalis auf einen zweiten (hydrirten) Chinolinrest zugeschrieben werden könne. Sich namentlich stützend auf die Bildung des Cinchens, $C_{19}H_{20}N_2$, aus dem Cinchoninchlorid und auf die durch Salzsäure bewirkte Abspaltung von Methylamin aus diesem Cinchen unter Bildung des Apocinchens, $C_{18}H_{17}NO$, nimmt KÖNIGS an, dass im Cinchonin ein normaler Chinolinrest verknüpft sei mit einem hydrirten Chinolinrest, welcher letzterer eine an den Stickstoff gebundene Methylgruppe, und ausserdem (vermuthlich an seinem Benzolring) eine Hydroxylgruppe trage. Es würde darnach also vorläufig durch die Formel $C_9H_6N \cdot C_9H_4 \cdot H_8 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NCH_3 \end{smallmatrix}$ ein Bild von der Zusammensetzung des Cinchonins gegeben werden.

In Betreff der Bindungsform, in welcher der Sauerstoff in den Chinabasen vorhanden ist, hat HESSE (113) durch Acetylirung derselben nachgewiesen, dass Chinin, Cinchonin, Conchinin und Cinchonidin je eine Hydroxylgruppe enthalten. Er hat ferner durch Abspaltung von Methylchlorid aus Chinin und Conchinin beim Ueberhitzen mit Salzsäure gezeigt, dass diese beiden Basen ausserdem eine

Methoxylgruppe enthalten, welche dem Cinchonin und Cinchonidin fehlt. Diese Methoxylgruppe ist es, welche die Differenz OCH_2 zwischen der Zusammensetzung des Cinchonins und Cinchonidins einerseits und derjenigen des Chinins und Conchinins andererseits bedingt, — eine Differenz, die sich zwischen der Cinchoninsäure und der Chininsäure, sowie zwischen dem aus Cinchonin erhaltenen Chinolin und der aus Chinin erhaltenen, als Oxylepidin bezeichneten Base $C_{10}H_9NO$ wiederfindet.

Die Verschiedenheit der unter sich isomeren Chinabasen wird durch die verschiedene Stellung der einzelnen Gruppen zu einander erklärt werden müssen, in welcher Beziehung sich ähnliche Fragen darbieten, wie diejenigen, welche bei den aromatischen Substanzen durch die sogenannten Ortsbestimmungen beantwortet werden.

Conchinin (Chinidin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das mit dem Chinin isomere Conchinin kommt, zusammen mit jenem und andern Chinaalkaloiden in verschiedenen Chinarinden vor, besonders in den Rinden von *Cinchona pitayensis*, *C. amygdalifolia*, *C. ovata* und in einer auf Java unter dem Namen *C. calisaya* kultivirten Species (173, 9).

Es wurde zuerst von VAN HEIJNINGEN (192), 1848 aus käuflichem Chinoidin abgeschieden, als isomer mit dem Chinin erkannt und als »β-Chinin« bezeichnet. HLASIWETZ (193), fand es auch in einem käuflichen Cinchonin und schlug den Namen »Cinchotin« vor. PASTEUR (182), isolirte es aus einem von ihm als Gemenge erkannten käuflichen »Chinidin« und hielt es irrthümlicherweise für identisch mit dem von HENRY und DELONDRE als Chinidin bezeichneten Alkaloid, welches wesentlich aus WINKLER's Chinidin, d. h. aus Cinchonidin, bestand (194). Der von PASTEUR dem Conchinin beigelegte Name »Chinidin« ist für dasselbe zum Theil gebräuchlich geblieben. Da derselbe zu Verwechslungen Anlass geben kann, bediente sich schon KERNER (60), der Bezeichnung »β-Chinidin«, bis HESSE (195), den Namen »Conchinin« einführte.

Darstellung (192, 195—197). Bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins geht das Conchinin in das als Chinoidin bezeichnete harzige Nebenprodukt ein. Das aus conchininreicheren Rinden gewonnene Chinoidin ist daher ein geeignetes Material für die Darstellung des Conchinins. VAN HEIJNINGEN erhielt aus dem Chinoidin, in welchem er das Conchinin entdeckte, 50—60 % der letzteren Base.

Man zieht nach HESSE (195), das gepulverte Chinoidin mit Aether aus, bindet die davon aufgenommenen Alkaloide an Schwefelsäure, fällt aus der neutralen Lösung der Sulfate etwaiges Chinin und Cinchonidin durch Seignettesalz und aus dem mit Thierkohle behandelten Filtrat durch Jodkalium das Conchinin. Schliesslich wird die aus ihrem jodwasserstoffsauren Salz durch Ammoniak gefällte Base in essigsaurer Lösung durch Thierkohle entfärbt, nochmals gefällt und aus siedendem Weingeist krystallisirt.

Eigenschaften. Das Conchinin krystallisirt beim Erkalten seiner weingeistigen Lösung in grossen, glasglänzenden, monoklinen Prismen. Dieselben enthalten $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, von denen $\frac{1}{2}$ Mol. schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft unter Mattwerden der Krystalle entweicht, während das übrige Wasser erst bei 120° abgegeben wird. Bei 168° schmilzt das Conchinin. Seine weingeistige Lösung kann leicht zur Uebersättigung gebracht werden und erstarrt dann bei der Berührung zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Aus Aether krystallisirt des Conchinin in Rhomboëdern mit $2H_2O$, aus siedendem Wasser in zarten Blättchen mit $1\frac{1}{2}H_2O$. In diesen beiden Formen verwittert es nicht bei gewöhnlicher Temperatur (199).

Es löst sich bei 10° in 35 Thln., bei 20° in 22 Thln. Aether vom spec. Gew. 0,729, bei 15° in 2000 Thln., bei Siedhitze in 750 Thln. Wasser, bei 20°

in 26 Thln. 80$\frac{0}{0}$ Alkohol (195). Von Chloroform wird es sehr leicht, von Petroleumäther, namentlich wenn es krystallinisch ist, nur sehr wenig gelöst.

Es lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab (198), HESSE bestimmte das Drehungsvermögen für die Lösung in 97$\frac{0}{0}$ Alkohol bei 15° zu $(\alpha)_D = +236{,}77 - 3{,}01 \cdot c$ oder für das wasserfreie Alkaloid $= +269{,}57 - 3{,}428 \cdot c$ (146). Das Drehungsvermögen wird nicht nur durch die Natur des Lösungsmittels, sondern auch durch die Temperatur beeinflusst (147). Das Conchinin schmeckt intensiv bitter. Seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure und in verschiedenen andern Säuren zeigt blaue Fluorescenz.

Reactionen. Mit Chlorwasser und Ammoniak, sowie mit diesen Reagentien und Blutlaugensalz giebt das Conchinin dieselben Reactionen, wie das Chinin. Es unterscheidet sich von letzterem durch die Richtung seines Drehungsvermögens, durch seine grössere Neigung, sich aus alkoholischer oder ätherischer Lösung krystallinisch abzuscheiden, ferner dadurch, dass die Chloroformlösung seines neutralen Sulfats dieses Salz beim Verdunsten in amorpher Form zurücklässt.

Es ist endlich von allen übrigen Chinaalkaloiden dadurch zu unterscheiden, dass aus seinen neutralen Salzlösungen durch Jodkalium das jodwasserstoffsaure Salz als krystallinisches Pulver gefällt wird. Ueber die Prüfung der unter dem Namen »Chinidin« im Handel vorkommenden Präparate vergl. HESSE (62).

Salze. Das Conchinin ist eine starke Base, reagirt in wässriger Lösung alkalisch und bildet mit Säuren zwei Reihen meistens gut krystallisirbarer Salze.

Salzsaures Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ (192, 195, 146). Glänzende asbestartige Prismen, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und in heissem Wasser, dagegen erst in 62,5 Thln. Wasser von 10°, kaum in Aether.

Saures salzsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2\, 2HCl + H_2O$, (192 173, 146), wird durch Einwirkung sehr concentrirter Salzsäure auf schwefelsaures Conchinin, oder durch Auflösen von Conchinin in überschüssiger Salzsäure erhalten. Kleine, in verdünnter Salzsäure schwer lösliche, in Chloroform fast unlösliche Prismen.

Bromwasserstoffsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr$ (196). Körnige Krystalle, bei 14° in 200 Thln. Wasser löslich.

Jodwasserstoffsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 + HJ$ (196, 195), wird durch Fällung des neutralen salzsauren Salzes mit Jodkalium gewonnen, und zwar aus concentrirter Lösung als körnig krystallinisches Pulver, aus verdünnter in grossen, aus Prismen zusammengesetzten Krystallblättern. Es löst sich bei 10° in 1270 Thln. Wasser.

Saures jodwasserstoffsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HJ + 3H_2O$ (196, 195). Grosse, goldglänzende Prismen, die bei 15° in 90 Thln. Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Salpetersaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot NO_3H$ (192, 195). Kurze, dicke Prismen, bei 15° in 85 Thln. Wasser löslich. Bei schnellem Verdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz zunächst ölig ab und bleibt schliesslich als amorphe, firnissartige Masse zurück.

Schwefelsaures C., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2 + 2H_2O$ (192, 195, 201, 146). Zarte, lange Prismen, selbst bei 80° nicht verwitternd, leicht löslich in Chloroform (bei 15° in 19,5 Thln., bei 61—62° in 9 Thln.) leicht löslich auch in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (bei 10° in 108 Thln.). Die Chloroformlösung hinterlässt das Salz amorph. Sie nimmt im Licht allmählich eine grüne Fluorescenz an, ohne dass das Conchinin dabei wesentlich verändert würde (200). Die Lösungen sind rechtsdrehend (146). Das Salz findet, wie das Chininsulfat, wenn auch in viel weniger ausgedehntem Maasse, als Heilmittel Verwendung, doch besteht das als »Chinidinsulfat« käufliche Präparat häufig aus chininhaltigem Cinchonidinsalz. Zur Prüfung des schwefelsauren Conchinins erwärmt man 0,5 g desselben mit 10 cc Wasser auf etwa 60°, bringt 0,5 g reines Jodkalium hinzu, rührt die Masse einige Male um, lässt erkalten und filtrirt nach etwa einer Stunde die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab. War das Salz frei von andern Chinaalkaloiden, so bleibt das Filtrat auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit völlig klar; im andern Falle entsteht eine Fällung.

Ferner muss 1 g des Salzes mit 7 cc eines Gemisches von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97§ Alkohol eine klare Lösung geben (201).

Saures schwefelsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SO_4H_2 + 4H_2O$ (195, 146). Lange, asbestartige Prismen, bei 10° in 8,7 Thln. Wasser löslich. Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser, schmilzt bei etwa 125° und geht dabei in schwefelsaures Chinicin über.

Unterschwefligsaures C., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)S_2O_3H_2 + 2H_2O$ (195). Kurze, glasglänzende Prismen, bei 10° in 415 Thln. Wasser löslich.

Saures phosphorsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot PO_4H_3$ (195). Kurze, vierseitige Prismen, bei 10° in 131 Thln. Wasser löslich.

Sulfocyansaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CNSH$ (98). Aus kurzen Prismen bestehender Niederschlag, bei 20° in 1477 Thln. Wasser löslich.

Saures sulfocyansaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CNSH + H_2O$ (98). Dicke, gelbe Prismen, in Siedhitze ziemlich leicht löslich und unter siedendem Wasser schmelzend.

Essigsaures C., (192, 195), ist nicht oder schwierig krystallisirbar.

Oxalsaures C., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_2O_4H_2 + H_2O$ (202, 146). Kleine, zerbrechliche Prismen, oder perlmutterglänzende Blättchen, bei 15° in 151 Thln., bei Siedhitze leicht in Wasser löslich.

Saures oxalsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2O_4H_2$ (192). Perlmutterglänzende, leicht lösliche Krystalle.

Bernsteinsaures C., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_4H_6O_4 + 2H_2O$ (195). Feine Prismen, schon unter 100° schmelzend, bei 10° in 41,5 Thln. Wasser löslich.

Weinsaures C., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_4H_6O_6 + H_2O$ (195). Seideglänzende Prismen, bei 15° in 38,8 Thln. Wasser löslich.

Saures weinsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (195). Kurze, perlmutterglänzende Prismen, bei etwa 100° schmelzend, bei 10° in 400 Thln. Wasser löslich.

Salicylsaures C., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_3$, krystallisirt aus siedendem Wasser in Prismen, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Chloroform leicht lösen (Hesse).

Pikrinsaures C., ist eine in heissem Alkohol lösliche, harzartige, nicht krystallisirbare Masse (202).

Doppelsalze. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ (192, 202, 195), ist ein eigelber Niederschlag, in der Kälte fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aus siedender verdünnter Salzsäure in glänzenden, unregelmässigen Krystallen zu erhalten.

Das neutrale Platindoppelsalz, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ (236), wird aus dem neutralen salzsauren Salz durch Natriumplatinchlorid in orangefarbenen, glänzenden Nadeln gefällt. Golddoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ (202, 195), hellgelber Niederschlag, der bei 115° unter Zersetzung schmilzt.

Quecksilberdoppelsalz, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl).HgCl_2$ (202). Weisser Niederschlag, nur wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol, woraus er in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt.

Zinkdoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$ (202). Es wird aus einer alkoholischen Lösung der Base durch saure Zinkchloridlösung als körniges Pulver gefällt. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und in 50§ Weingeist, aus welchem es anscheinend in Skalenoëdern krystallisirt. Bei wiederholtem Umkrystallisiren bilden sich grosse, sechsseitige Blätter und Prismen, deren Zinkgehalt der Formel $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)ZnCl_2$ entspricht.

Salpetersaures Silber-Conchinin. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot NO_3Ag$ (202) fällt beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Conchinin und salpetersaurem Silber in feinen, sehr schwer löslichen Nadeln nieder.

Ferrocyanwasserstoffsaures C. (195), wird auf Zusatz von Blutlaugensalz zu einer warmen, schwach sauren Conchininsalzlösung in schönen, goldglänzenden Prismen, bei grösserer Concentration als krystallinischer, gelber Niederschlag ausgeschieden.

Cyanwasserstoffsaures C. = Platincyanür. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CNH + Pt(CN)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ ist ein krystallinischer, die Verbindung $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CNH)Pt(CN)_2 + 3H_2O$ ein amorpher Niederschlag, — beide in verdünnter Schwefelsäure unlöslich (1).

Weinsaures C. = Antimonoxyd, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_5SbO_7 + 4H_2O$ (202, 195),

scheidet sich nach anfänglich milchiger Trübung in langen, seideglänzenden Nadeln aus, wenn eine neutrale Conchininsalzlösung in der Wärme mit Brechweinsteinlösung vermischt wird. Es löst sich bei 20° in 540 Theilen Wasser und krystallisirt aus heissem Weingeist in Büscheln dünner Nadeln.

Von Acidperjodiden des Conchinins sind, nachdem schon HERAPATH (203) die Entstehung einer derartigen Verbindung beobachtet hatte, von JÖRGENSEN (110) dargestellt worden: $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_4$ in langen, granatrothen Nadeln mit bläulichem Reflex und $3(C_{20}H_{24}N_2O_2)3SO_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_8$ in olivenbraunen, rhombischen Blättern.

Acetyl-Conchinin, $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$ (113), entsteht beim Erhitzen von Conchinin oder Conchininsalzen mit Essigsäureanhydrid auf 60—80°. Amorphe, in Alkohol und Chloroform leicht lösliche Masse, die bei der Verseifung wieder Conchinin liefert.

Methyl- und Aethylderivate. Das Conchinin, als eine tertiäre Aminbase, giebt mit Alkyljodiden Verbindungen, aus welchen Silberoxyd die entsprechenden Ammoniumbasen frei macht. Das Verhalten der Jodide gegen heisse Kalilauge ist noch nicht untersucht.

Methylconchininhydroxyd (118) wurde nur in Lösung hergestellt. Sein salzsaures Salz, das Chlormethylconchinin, giebt mit Platinchlorid einen hellgelben, aus verdünnter Salzsäure in schiefen, vierseitigen Prismen krystallisirenden Niederschlag von $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$.

Jodmethylconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$ krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Blättern. Es giebt in alkoholischer Lösung mit Jod das Methylconchinintrijodid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J_3$, welches in braunen, diamantglänzenden Blättern krystallisirt und bei 164—165° schmilzt.

Aethylconchininhydroxyd (104, 202). Seine Lösung ist eine bitter schmeckende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die leicht Kohlensäure anzieht.

Chloräthylconchinin krystallisirt mit $1H_2O$. Mit Platinchlorid giebt es einen fast unlöslichen Niederschlag von $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$.

Jodäthylconchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Weingeist.

Das schwefelsaure Aethylconchinin ist äusserst leicht löslich. Mit Jodtinctur giebt es die Verbindung $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J)SO_4H_2 \cdot J_4$ (110).

Als Hydroconchinin (oder Hydrochinidin) sind zwei verschiedene Substanzen bezeichnet worden: einerseits eine amorphe Base, welche aus dem Conchinin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff entsteht, und welche dem Hydrochinin sehr ähnlich, oder mit ihm identisch ist (104), andererseits eine krystallisirbare, dem Conchinin äusserst ähnliche Base von der Zusammensetzung $C_{20}H_{26}N_2O_2$, welche von FORST und BÖHRINGER zuerst bei der Behandlung von Conchinin mit übermangansaurem Kalium beobachtet wurde (204), und anscheinend schon in dem rohen Conchinin präexistirt (270).

Zersetzungen des Conchinins. Durch Erhitzen mit Glycerin auf 180° sowie durch geeignetes Erhitzen seiner Salze wird das Conchinin, wie das Chinin, in Chinicin übergeführt.

Wird Conchinin mit Salzsäure (spec. Gew. 1,125) stundenlang auf 140—150° erhitzt, so entsteht Apoconchinin und Methylchlorid; bei höchster Concentration der Salzsäure wird Hydrochlorapoconchinin gebildet (113).

Bei der Oxydation durch übermangansaures Kalium liefert das Conchinin dieselbe Pyridintricarbonsäure, wie das Chinin und Cinchonin (134, 136).

Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$.

Dieses mit dem Cinchonin isomere Alkaloid kommt neben Chinin in verschiedenen Chinarinden, namentlich in den Rinden von *Cinchona lancifolia* und *C. Tucujensis* vor, sowie in denjenigen der in Ost-Indien besonders kultivirten

Arten *C. succirubra* und *C. officinalis* (206, 212). Es wurde von WINCKLER (207), 1847 in der Maracaiborinde (von *C. Tucujensis)* und einer der Huamalies ähnlichen Chinarinde entdeckt und als »Chinidin« bezeichnet. LEERS (208), schied es aus der Bogotarinde (von *C. lancifolia)* ab. PASTEUR schlug den Namen »Cinchonidin« vor (182).

Mehrfach wurden Gemenge des Cinchonidins mit anderen Chinabasen untersucht und als vermeintlich einheitliche Substanzen mit besonderen Namen belegt. Zu derartigen Gemengen zählen das »Chinidin« von HENRY und DELONDRE (209), (Gemenge von Cinchonidin, Chinin und anscheinend Cinchonin (145, 146), das »Cinchonidin« von WITTSTEIN (210), (= HOWARD's »Paltochin«, aus Cinchonidin und Cinchonin bestehend) das »Carthagin« von GRUNER, das »Pseudochinin« von MENGADURQUE (211), das »Chinidin« von KOCH (145), sowie einige der verschiedenartigen Substanzen, denen die Bezeichnungen »Aricin« und »Cinchovatin« beigelegt worden sind, und eine krystallisirbare Base, die DE VRIJ (212), in Chinarinden von Jamaica auffand. Auch HESSE's s. g. »Homocinchonidin« (s. d.) verdankt die sehr geringen Abweichungen vom Cinchonidin anscheinend nur einer kleinen Verunreinigung.

WINCKLER hielt anfänglich das Cinchonidin für isomer mit dem Chinin. LEERS wurde zu der Formel $C_{18}H_{22}N_2O$ geführt (208), PASTEUR erkannte die Isomerie mit dem Cinchonin (182), mit welchem das Cinchonidin dann die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ theilte, bis es dieselbe neuerdings, gleichzeitig mit dem Cinchonin, gegen die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ vertauschen musste (139, 213), (CLAUS hält es für wahrscheinlich, dass auch ein Cinchonidin von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O$ existire, ohne aber eine deutlich erkennbare Verschiedenheit von dem gewöhnlichen zu zeigen (214).) Das als Nebenprodukt bei der Chininfabrikation gewonnene Cinchonidin kommt häufig noch unter dem Namen Chinidin im Handel vor. Es pflegt dann mit Chinin verunreinigt zu sein, dem es die Eigenschaft verdankt, sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün zu färben.

Reindarstellung. Käufliches, oder aus käuflichem Sulfat durch Ammoniak gefälltes Cinchonidin wird wiederholt unter jeweiligem Abpressen der Mutterlauge aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Chinin in der Mutterlauge bleibt. Das krystallisirte Cinchonidin ist in neutrales Sulfat zu verwandeln und dieses mehrmals aus siedendem Wasser zu krystallisiren. (Hierbei soll das nach HESSE ihm beigemengte Homocinchonidinsalz entfernt werden). Schliesslich wird das Cinchonidin wieder durch Ammoniak gefällt, getrocknet und durch Auswaschen mit Aether oder Umkrystallisiren aus Alkohol von den letzten Spuren Chinin befreit. — Falls eine Probe des käuflichen Cinchonidins aus neutraler Salzlösung durch überschüssiges Seignettesalz nur so unvollständig gefällt wird, dass das Filtrat sich mit Ammoniak trübt, so fällt man erst das Ganze mit Seignettesalz, scheidet aus der salzsauren Lösung des gefällten weinsauren Salzes durch Ammoniak das unreine Alkaloid ab und verfährt mit diesem wie angegeben (213).

Eigenschaften. Das Cinchonidin krystallisirt aus Alkohol in stark glänzenden, kurzen Prismen, aus verdünntem Weisgeist in schönen, dünnen Blättchen. Sein bitterer Geschmack ist weniger intensiv, als der des Chinins. Es schmilzt bei 200—201° (215, 216). Bei 10° löst es sich in 1680 Thln. Wasser, in 76,4 Thln. Aether vom spec. Gew. 0,7296, in 19,7 Thln. 80 % Weingeist, leicht in Chloroform (30). Seine Lösungen wirken linksdrehend. Die Grösse des Drehungsvermögens ist von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängig (35, 217). Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Sie geben mit Ammoniak und Chlorwasser keine Färbung (208).

Salze. Das Cinchonidin bildet, ähnlich dem Chinin, mit Säuren neutrale, saure und übersaure Salze.

Salzsaures Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$, (208, 30, 31, 35). Sehr charakteristische Doppelpyramiden des monoklinen Systems. Aus übersättigter Lösung scheidet sich das Salz mit $2H_2O$ in langen, asbestartigen, seideglänzenden Prismen ab, die sich unter der Mutterlauge allmählich in die compacteren Krystalle der ersten Verbindung verwandeln (31). Das wasserfreie Salz löst sich bei 10° in 38,5 Thln., bei 20° in 20,1 Thln. Wasser, leicht in

siedendem Wasser, in Alkohol und Chloroform, dagegen bei 10° erst in 325 Thln. Aether (30). Aus der Chloroformlösung scheidet sich in der Kälte allmählich in kleinen Nadeln eine Verbindung des Salzes mit Chloroform ab, aus welcher das Letztere an der Luft entweicht (35). Ueber das Drehungsvermögen vergl. (35).

Saures salzsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl + H_2O$ (208, 217). Grosse, glasglänzende Krystalle des monoklinen Systems, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Jodwasserstoffsaures C., ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Saures jodwasserstoffsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ + H_2O$ bildet schöne, citronengelbe Prismen (30).

Fluorwasserstoffsaures C. Leicht lösliche, seideglänzende Nadeln (208).

Salpetersaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot NO_3H + H_2O$ (30). Grosse Prismen, bei 10° in 70,5 Thln. Wasser löslich, gegen 100° unter Wasserverlust schmelzend.

Chlorsaures C. Lange, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, bevor es explodirt (208).

Schwefelsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)SO_4H_2 + 6H_2O$ (207, 208, 30, 35, 199, 213, 215). Dieses Salz scheidet sich beim Erkalten seiner wässrigen Lösung in langen, glänzenden Nadeln oder Prismen ab, welche an der Luft unter Verlust von nur 1 Mol. Wasser verwittern. Bei gestörter, schnellerer Krystallisation erhält man das Salz in sehr feinen Nadeln, die durch Verwitterung vier von ihren 6 Mol. Krystallwasser verlieren können. Aus concentrirter, heisser Lösung entstehen bisweilen harte, glänzende Prismen mit nur 3 Mol. Krystallwasser. Aus Alkohol krystallisirt das Salz mit $2H_2O$. Das bei 100° entwässerte Salz nimmt an feuchter Luft $2H_2O$ auf. Das wasserfreie Salz löst sich bei 12° in 97,5 Thln. Wasser, ziemlich leicht auch in Alkohol, nur spurweise in Aether. Das gewöhnliche, wasserhaltige Salz quillt beim Uebergiessen mit Chloroform unter Wasserverlust gallertartig auf und löst sich dabei in etwa 1000 Thln. kaltem, in 300 Thln. siedendem Chloroform. Die Lösungen des Salzes wirken je nach den Lösungsmitteln in verschiedenem Grade linksdrehend (146, 217). Im Handel kommt das schwefelsaure Cinchonidin häufig unter dem Namen »Chinidinsulfat« vor. Es bildet die gewöhnlichste Verunreinigung des käuflichen schwefelsauren Chinins.

Saures schwefelsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot SO_4H_2 + 5H_2O$ (208, 30). Lange, gestreifte, leicht verwitternde Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, beim Zerreiben im Dunkeln blauviolett leuchtend.

Zweifach saures schwefelsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2SO_4H_2 + 2H_2O$ (30). Kurze Prismen, die sich in kaltem Wasser nur langsam lösen.

Unterschwefligsaures C., $2(C_{19}H_{22}N_2O)S_2O_3H_2 + 2H_2O$ (208, 30). Dünne, weisse Prismen, bei 10° in 221 Thln. Wasser löslich.

Phosphorsaures C., $3(C_{19}H_{22}N_2O)2PO_4H_3 + 12H_2O$ (207), wird aus dem schwefelsauren Salz durch phosphorsaures Natrium als krystallinischer, aus mikroskopischen, vierseitigen Prismen bestehender Niederschlag gefällt.

Unterphosphorigsaures C., (30). Zarte Prismen, erheblich leichter löslich, als das entsprechende Chininsalz.

Sulfocyansaures C., (98) $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CNSH$. Farblose Prismen, bei 20° in 305 Thln. Wasser löslich. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt das Salz ein öliges saures Rhodanat.

Ameisensaures C., bildet lange, seideglänzende Nadeln (208).

Essigsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_4O_2 + H_2O$ (208, 30). Leicht lösliche, seideglänzende Nadeln.

Buttersaures C., Leicht lösliche Warzen und Krusten (208).

Oxalsaures C. $2(C_{19}H_{22}N_2O)C_2H_2O_4 + 6H_2O$ (208, 30). Lange astbestartige Prismen. Das wasserfreie Salz bildet aus kleinen Nadeln bestehende Warzen. Auch ein Salz mit $2H_2O$ wurde beobachtet (35). 252 Thle. Wasser lösen bei 12° 1 Thl. wasserfreies Salz.

Bernsteinsaures C. $2(C_{19}H_{22}N_2O)C_4H_6O_4 + 2H_2O$ (30). Kleine Prismen, bei 10° in 582,5 Thln. Wasser löslich.

Weinsaures C. $2(_{19}H_{22}N_2O)C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (30, 219) wird durch Seignettesalz als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, der im Ueberschuss jenes Salzes fast unlöslich ist,

von reinem Wasser bei 10° 1265 Thle. zur Lösung gebraucht und aus siedendem Wasser in hübschen Nadeln krystallisirt. Die Schwerlöslichkeit des Salzes wird zur Trennung des Cinchonidins vom Cinchonin benutzt.

Zweifachsaures weinsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (218), krystallisirt aus einer heissen, mit sehr überschüssiger Weinsäure versetzten Lösung des vorigen Salzes, in langen Prismen. Wasser zerlegt es in neutrales Salz und freie Säure.

Citronensaures C. krystallisirt aus neutraler Lösung in kleinen, schwerlöslichen Nadeln (208). Wird essigsaures Cinchonidin in concentrirter Lösung mit 2 Mol. Citronensäure versetzt, so scheiden sich Prismen ab, die anscheinend das einbasische Salz sind, beim Auflösen in Wasser aber unter Bildung eines basischeren Salzes zersetzt werden.

Benzoësaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_7H_6O_2$ (30). Kurze Prismen, bei 10° in 340 Thln. Wasser löslich.

Hippursaures C. krystallisirt in langen Prismen (208).

Chinasaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_7H_{12}O_6$ (208 213). Wasserfreie Nadeln, bei 15° in 93,6 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. 97 $\%$ Alkohol löslich.

Salicylsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_7H_6O_3$ (213), krystallisirt in Nadeln, die sich bei 18° erst in 766 Thln. Wasser lösen.

Doppelsalze. Das Platindoppelsalz $C_{19}H_{22}N_2O\,2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ (208, 30), ist ein blass orangegelbes, krystallinisches, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver. Das neutrale Doppelsalz, $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ (236), wird durch Natriumplatinchlorid aus dem neutralen salzsauren Salz in kleinen, orangefarbenen Prismen gefällt.

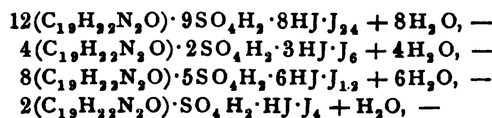
Golddoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ (30). Schön gelbe, pulverige Masse, bei etwa 100° unter Zersetzung schmelzend.

Quecksilberdoppelsalz, $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ (208, 30). Kleine, perlglänzende, schwer lösliche Schuppen.

Ferrocyanwasserstoffsaures C. (30), ist ein dottergelber, aus kugeligen Aggregaten oder aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag.

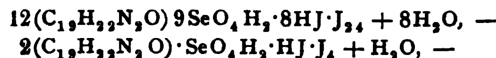
Weinsaures Cinchonidin-Antimonoxyd (30) krystallisirt in Prismen, die in Alkohol und in heissem Wasser leicht löslich sind. —

Von Acidperjodiden des Cinchonidins hat JÖRGENSEN (110, 111) die folgenden dargestellt: Aus schwefelsaurem Salz:



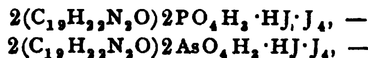
$$12(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot 9SO_4H_2 \cdot 8HJ \cdot J_{24} + 8H_2O, \text{ —}$$
$$4(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot 2SO_4H_2 \cdot 3HJ \cdot J_6 + 4H_2O, \text{ —}$$
$$8(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot 5SO_4H_2 \cdot 6HJ \cdot J_{12} + 6H_2O, \text{ —}$$
$$2(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot SO_4H_2 \cdot HJ \cdot J_4 + H_2O, \text{ —}$$

aus dem selensauren Salz:



$$12(C_{19}H_{22}N_2O)\,9SeO_4H_2 \cdot 8HJ \cdot J_{24} + 8H_2O, \text{ —}$$
$$2(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot SeO_4H_2 \cdot HJ \cdot J_4 + H_2O, \text{ —}$$

aus dem phosphorsauren und arsensauren Salz:



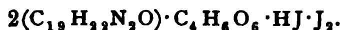
$$2(C_{19}H_{22}N_2O)\,2PO_4H_3 \cdot HJ \cdot J_4, \text{ —}$$
$$2(C_{19}H_{22}N_2O)\,2AsO_4H_3 \cdot HJ \cdot J_4, \text{ —}$$

aus dem oxalsauren Salz:



$$2(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot C_2O_4H_2 \cdot 2HJ \cdot J_4,$$

und aus dem weinsauren Salz:



$$2(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot C_4H_6O_6 \cdot HJ \cdot J_2.$$

(Diese Formeln wurden übrigens eigentlich für die ältere Cinchonidinformel $C_{20}H_{24}N_2O$ berechnet.) —

Phenol-Cinchonidin (220), Phenol und Cinchonidin, in alkoholischer Lösung zusammengebracht, verbinden sich zu krystallisirbaren Verbindungen, und zwar entsteht Semiphenolcinchonidin, $2(C_{19}H_{22}N_2O) \cdot C_6H_6O$, wenn gleiche Moleküle, dagegen Sesquiphenolcinchonidin, $2C_{19}H_{22}N_2O) \cdot 3C_6H_6O$, wenn auf 1 Mol. des Alkaloids 2 bis 3 Mol. Phenol angewandt werden. Beide Verbindungen werden schon durch Alkohol in Phenol und Cinchonidin zerlegt. Mit Schwefelsäure geben sie: Schwefelsaures Phenolcinchonidin, $2(C_{19}H_{22}N_2O)SO_4C_6H_6O + 5H_2O$ (98). Dasselbe krystallisirt ebenfalls aus einer mit Phenolwasser ver-

setzten heissen Lösung von schwefelsaurem Cinchonidin und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Weisse, glänzende, geruchlose Prismen, bei 15° in 425 Thln. Wasser löslich, leicht in Alkohol. Säuren oder Basen scheiden Phenol ab. Eisenchlorid färbt die Verbindung nur gelb. In ähnlicher Weise, wie diese Verbindung erhält man: Salzsaures Phenolcinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_6H_6O \cdot HCl + H_2O$ (98). Weisse, körnige Krystalle, bei 15° in 46 Thln. Wasser löslich, schon bei 100° neben Krystallwasser Phenol verlierend.

Dibromcinchonidin, $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ (223), das bromwasserstoffsaure Salz bildet sich wenn fein gepulvertes Cinchonidin mit Schwefelkohlenstoff übergossen und allmählich mit der erforderlichen Menge Brom versetzt wird. Die freie Base wurde nicht dargestellt. Aus jenem Salz lässt sich durch längeres Kochen mit Kalilauge alles Brom entfernen. Man erhält so das Dioxycinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O_3$ (223), welches aus Alkohol krystallisirbar und in Säuren leicht löslich ist. Sein schwefelsaures Salz, $2(C_{19}H_{22}N_2O_3)SO_4H_2 + H_2O$, bildet stark lichtbrechende, farblose Blättchen, das saure schwefelsaure Salz harte Krystallgruppen, das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, einen fast unlöslichen, gelben Niederschlag.

Acetylcinchonidin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$ (113), durch Erhitzen des Alkaloids mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° dargestellt, ist eine amorphe, spröde, bei 42° schmelzende Masse, wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform. Sein neutrales weinsaures Salz ist in warmem Wasser weniger löslich, als in kaltem. Das Platindoppelsalz ($2H_2O$) wird als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der sich bald in orangerothe, warzenförmige Krystallgruppen umsetzt. Das Golddoppelsalz ($1H_2O$) ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Die Alkyljodidverbindungen des Cinchonidins zeigen gegen Silberoxyd und gegen Kalilauge dasselbe Verhalten, wie die entsprechenden Verbindungen des Chinins und Cinchonins.

Jodmethyl-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$ (178, 221, 222), entsteht leicht durch Addition von Methyljodid zu Cinchonidin. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen und bei 255° eine äusserst voluminöse, braunrothe Masse liefern. Das Trijodid (118), ist nur in unreinem Zustande dargestellt.

Chlormethyl-Cinchonidin, durch Zersetzung der Jodmethylverbindung mit salpetersaurem Silber und der dabei erhaltenen Lösung mit Chlornatrium erhalten, krystallisirt leicht in feinen, seideglänzenden Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten und nach dem Entwässern bei 158° schmelzen (221).

Methylcinchoninhydroxyd, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3 \cdot OH$, wurde durch Silberoxyd aus der Jodverbindung als braune, krystallinische Masse erhalten (178).

Methylcinchonidin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O + H_2O$ (221), erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des Jodmethylcinchonidins mit Kalilauge. Es krystallisirt aus Aether oder verdünntem Alkohol in fast farblosen, am Licht sich röthenden Tafeln. Schmp. 75—76° (uncorrig). Beim Erhitzen auf 130° entweicht das Krystallwasser, worauf dann die ölige Flüssigkeit nicht beim Erkalten, sondern erst durch Anziehung von Wasser wieder erstarrt. Die Salze dieser Base sind in Wasser äusserst leicht löslich, sehr hygroskopisch und nur schwierig krystallisirbar. Das salzsaure Salz unterscheidet sich durch diese Eigenschaften von dem isomeren »Chlormethyl-Cinchonidin«. Sein Platindoppelsalz ist ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$.

Jodmethyl-Methylcinchonidin, $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot CH_3J + 2H_2O$, (221) entsteht leicht schon in der Kälte aus seinen in Alkohol gelösten Bestandtheilen. Farblose Prismen, die über Schwefelsäure unter Verlust von $1H_2O$ verwittern, bei 105—110° den Rest des Wassers verlieren.

Dijodmethyl-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2CH_3J$, bildet sichbei mehrstündigem Erhitzen der Monojodmethylverbindung mit Methyljodid auf 100°. Es krystallisirt in grossen, bernsteingelben Prismen und liefert mit Kalilauge eine in Aether leicht lösliche jodfreie Base (221).

Jodäthyl-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$ (104, 140, 222). Lange, farblose Nadeln, die bei etwa 249° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. Mit Salzsäure bildet es ein in intensiv gelben Nadeln krystallisirendes Salz.

Aethylcinchonidintrijodid, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J_3$, wird durch Zusatz von Jodlösung zur wässrigen Lösung des Jodäthylcinchonidins als rothbrauner Niederschlag erhalten (140).

Chloräthyl-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Cl + 3H_2O$, ist von HOWARD (104) dargestellt, der aus der Jodäthylverbindung durch Silberoxyd sich eine Lösung der Ammoniumbase Aethylcinchonidinhydroxyd gewann.

Bromäthyl-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Br$ (104, 214), entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Weisse, würfelartige Krystalle.

Aethylcinchonidin, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$ (222), wird schon durch Kochen mit verdünnter Kalilauge aus dem Jodäthyl-Cinchonidin erhalten. Es krystallisirt aus Aether oder Alkohol in wasserhellen Nadeln, die sich am Licht röthen und bei 90° schmelzen. Löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Es bildet äusserst leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze. Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, ist ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Jodäthyl-Aethylcinchonidin, $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O \cdot C_2H_5J$ (222), entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, wasserfreien Nadeln, die bei 257° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. Durch Kalilauge wird es unter Abspaltung von Jodwasserstoff in eine neue Base übergeführt.

Jodmethyl-Aethylcinchonidin ist der vorigen Verbindung durchaus ähnlich.

Amylcinchonidin. Amylbromid wirkt erst bei 150—200° auf Cinchonidin ein. Aus der entstehenden Verbindung wird das Amylcinchonidin schon durch Ammoniak als braune nicht krystallisirbare Substanz gefällt (214).

Zwei Phenyl-Cinchonidine (115) vergl. (216), hat CLAUS durch Erhitzen von Cinchonidin mit Anilin gewonnen. Die α-Verbindung wurde als ein in Aether lösliches Oel, die β-Verbindung als ein darin unlösliches, braunes Pulver erhalten. Ihre einfachen Salze konnten nicht in krystallisirter Form, die Platindoppelsalze aber in reinem Zustande gewonnen werden.

Zersetzungen des Cinchonidins. Durch Erhitzen mit Glycerin auf 180—210° oder durch Erhitzen seines Disulfats auf 135° wird das Cinchonidin in Cinchonicin übergeführt (145, 183). Mit Salzsäure erhitzt giebt es je nach der Concentration der Säure Apocinchonidin oder Hydrochlorapocinchonidin (113). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Chinolin (208). Die Oxydation des Cinchonidins mit Salpetersäure führt zu denselben Produkten, wie die des Cinchonins (189). Bei gemässigter Einwirkung von übermangansaurem Kalium wird Ameisensäure und das dem aus Cinchonin entstehenden Cinchotenin isomere, aber linksdrehende Cinchotenidin gebildet (139, 215). Durch energischere Einwirkung des übermangansauren Kaliums entsteht dieselbe Pyridintricarbonsäure, wie aus Chinin, Conchinin und Cinchonin (135).

Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$. Von HESSE (271) 1882 aus den Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins isolirte Base. (Nicht zu verwechseln mit dem ebenfalls als »Hydrochinin« bezeichneten Produkt der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Chinin). Das Alkaloid wird aus seiner blau fluorescirenden Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Ammoniak in weissen, amorphen, bald krystallinisch werdenden Flocken gefällt. Es enthält im lufttrocknen Zustande Krystallwasser, Schmp. 168° (uncorrig.) Leicht löslich in Alkohol und Aether, beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurückbleibend. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die Chininreaction. Von übermangansaurem Kalium wird es in saurer Lösung nur langsam angegriffen.

Das schwefelsaure Salz, $2(C_{20}H_{26}N_2O_2)\ SO_4H_2 + 8H_2O$, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwerlöslichen Nadeln. Es wirkt unter gleichen Bedingungen in saurer Lösung weniger stark linksdrehend, als das Chininsalz. Das weinsaure Salz $2(C_{20}H_{26}N_2O_2) \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ bildet farblose Prismen, in kaltem Wasser schwer, aber doch leichter als das Chininsalz löslich. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein zunächst amorpher, später krystallinischer, gelber Niederschlag.

Hydroconchinin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$. Dem Conchinin sehr ähnliche Base, zuerst von FORST und

BÖHRINGER (204), bei der Behandlung von Conchinin in saurer Lösung mit übermangansaurem Kalium erhalten, anfangs für ein Oxydationsprodukt des Conchinins, erst später (270), für einen im rohen Conchinin präexistirenden Begleiter desselben gehalten. Von HESSE (271) aus den Mutterlaugen des schwefelsauren Conchinins dargestellt.

Das Hydroconchinin krystallisirt aus Weingeist in dünnen, leicht verwitternden Prismen mit 2½ Mol. Krystallwasser, aus der verdunstenden ätherischen Lösung in dicken, rhombischen Tafeln. Leicht löslich namentlich in heissem Weingeist und in Chloroform, ziemlich schwer in Aether. Schmp. 168° (uncorrig.) (271). Rechtsdrehend. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Lösung in verdünnten Säuren zeigt starke, blaue Fluorescenz. Mit Chlorwasser und Ammoniak tritt Grünfärbung ein.

Salzsaures H. Leicht lösliche kurze Nadeln.

Jodwasserstoffsaures H., $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot HJ$. Breite, gestreifte Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Schwefelsaures H., $2(C_{20}H_{26}N_2O_2)SO_4H_2 + 12H_2O$, bildet beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung derbe, flächenreiche Krystalle, die an der Luft verwittern (204). (Zarte Nadeln, 271). Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus warmer, verdünnter Salzsäure in kurzen, orangefarbenen Nädelchen. —

Durch übermangansaures Kalium wird das Hydroconchinin in saurer Lösung nur schwer angegriffen. Bei der Oxydation durch Chromsäure und Schwefelsäure liefert es, wie das Conchinin, Chininsäure (270).

Hydrocinchonin (Cinchotin), $C_{19}H_{24}N_2O$. Zuerst von CAVENTOU und WILLM (141), bei der Oxydation von schwefelsaurem Cinchonin mit übermangansaurem Kalium beobachtet. Die Frage, ob das Hydrocinchonin bei dieser Operation aus dem Cinchonin entstehe (31, 264), oder in letzterem als Beimengung präexistire (141, 167, 130), ist neuerdings in letzterem Sinne entschieden worden (270, 271). Das Hydrocinchonin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Prismen, die bei 16° in 1360 Thln. Wasser, bei 20° in 534 Thln. Aether löslich sind (31). 1 Liter 90% Alkohol löst bei 15° 7,25 Grm. (141). die Lösung reagirt alkalisch. Schmelzp. 268° (uncorrig.) (141). Rechtsdrehend.

Salze. Salzsaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ (31, 264), feine, farblose Nadeln, bei 10° in 47,2 Thln. Wasser löslich, schwer in Kochsalzlösung.

Saures salzsaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HCl$ (264). Glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist.

Bromwasserstoffsaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HBr + 2H_2O$ (264).

Saures bromwasserstoffsaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HBr$. Spröde Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Jodwasserstoffsaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HJ + H_2O$ (31, 264). Durch Fällung mit Jodkalium darstellbar. Farblose Nadeln, in Jodkaliumlösung schwer löslich.

Salpetersaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot NO_3H + H_2O$ (264), scheidet sich beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung als gelbliches Oel ab, welches sich allmählich in schöne, tafelförmige Krystalle verwandelt.

Schwefelsaures H., $2(C_{19}H_{24}N_2O)SO_4H_2 + 12H_2O$ (31, 167, 264), krystallisirt aus Wasser in feinen, spröden Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen Tafeln des hexagonalen Systems, die an der Luft verwittern. Bei 13° in 30,5 Thln. Wasser löslich.

Sulfocyansaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CNSH$ (264), krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, in kaltem schwer, in Rhodankaliumlösung fast gar nicht löslich.

Oxalsaures H., $2(C_{19}H_{24}N_2O) \cdot C_2O_4H_2 + H_2O$ (264), scheidet sich aus der über Schwefelsäure verdunstenden Lösung in weichen Nadeln aus, die sich bei 10° in 86 Thln. Wasser lösen.

Weinsaures H., $2(C_{19}H_{24}N_2O) \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (31, 264). Leicht lösliche Nadeln.

Saures weinsaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + 4H_2O$ (31, 264), Nadeln, die sich bei 16° in 78 Thln., in der Hitze sehr leicht in Wasser lösen.

Benzoësaures H., $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_7H_6O_2$ (264). Kleine, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Platindoppelsalz, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (141), ziemlich grosse, glänzende Krystalle, in Salzsäure leicht löslich.

Mit 1 Mol. Methyljodid giebt das Hydrocinchonin schon in der Kälte das gut krystallisirende Jodid einer Ammoniumbase. Chromsäuremischung erzeugt Cinchoninsäure (264). (HESSE 271, erhielt aus einer *China cuprea* ein Hydrocinchonin mit mehrfach abweichenden Eigenschaften: Schmelzp. 256° (uncorrig.) Platindoppelsalz: amorphes Pulver mit $2H_2O$).

Hydrocinchonidin. $C_{19}H_{24}N_2O$. Von FORST und BÖHRINGER (264), bei der Oxydation unreinen Cinchonidins mit übermangansaurem Kalium beobachtet und anfänglich für ein Oxydationsprodukt erklärt, später als in dem angewandten Cinchonidin präexistirend erkannt (270). Wahrscheinlich identisch mit HESSE's »Cinchamidin« (215, 270, 271). Von dem Cinchonidin, dem es sonst sehr ähnlich ist, unterscheidet das Alkaloid sich durch seine Widerstandsfähigkeit gegen das genannte Oxydationsmittel und seinen höhern Schmelzpunkt, (229°) vom Hydrocinchonin, dem es sich in seiner Krystallform (kurze, feine Nädelchen) nähert, durch grössre Löslichkeit in Weingeist und seine linksdrehende Wirkung.

Das **schwefelsaure** Salz enthält $6H_2O$; das **weinsaure** und das **sulfocyansaure** Salz sind relativ schwer löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht Cinchoninsäure (270).

Homocinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Mit diesem Namen bezeichnet HESSE ein mit dem Cinchonidin isomeres und ihm äusserst ähnliches Alkaloid, welches dasselbe mitunter in kleinen Mengen begleiten, in erheblicherer Menge namentlich in einigen rothen, südamerikanischen Chinarinden vorkommen soll (199, 224, 213, 227, 215), Nach den Untersuchungen von SKRAUP und von CLAUS ist das Homocinchonidin nur ein etwas verunreinigtes Cinchonidin (139, 225, 226, 228, 216, 229, 214).

Cinchonichin nennt DRYGIN (101), ein in käuflichem salzsauren Chinin gefundenes, angeblich neues Alkaloid, welches sich bei der Darstellung des salzsauren Chinin-Harnstoffs in dessen Mutterlaugen anhäufen und von dem Cinchonidin durch grössre Löslichkeit in Aether und Chloroform, sowie durch grössre Löslichkeit seines Sulfats in Wasser unterscheiden soll.

Chinichin soll sich als ein weiteres neues Alkaloid aus der Mutterlauge des salzsauren Chinin-Harnstoffs isoliren lassen (230). Es krystallisirt in durchsichtigen Rhomboëdern, sein schwer lösliches Sulfat in diamantglänzenden, harten, rhombischen Prismen.

Diconchinin, $C_{40}H_{46}N_4O_3$ (194). Amorphes Alkaloid, welches das Chinin und Conchinin anscheinend in allen Chinarinden begleitet und den wesentlichsten Bestandtheil des sogen. Chinoidins ausmacht. HESSE vermuthet, dass es in naher Beziehung zum Conchinin stehe, ($2C_{20}H_{24}N_2O_2 - H_2O = C_{40}H_{46}N_4O_3$) vermochte aber nicht, es in Conchinin überzuführen. Das Diconchinin scheint nur amorphe Salze zu bilden, Es fluorescirt in schwefelsaurer Lösung wie Chinin und Conchinin und giebt wie diese mit Chlor und Ammoniak eine grüne Färbung. Es wirkt rechtsdrehend. Beim Erhitzen mit 1 Mol. Schwefelsäure bildet es kein Chinicin.

Dicinchonin, $C_{40}H_{48}N_4O_2$ (?) vermuthet HESSE (194) in Chinarinden, welche reich an Cinchonin und Cinchonidin sind, resp. in dem aus solchen Rinden gewonnenen Chinoidin.

Chinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Von HESSE 1872 in einer indischen Chinarinde von *Cinchona succirubra* entdeckt (231), und seitdem in allen aus Britisch Indien oder Java kommenden Rinden von *C. succirubra, C. officinalis, C. Calisaya var. javanica, C. Calisaya var. Ledgeriana*, sowie in vielen südamerikanischen Chinarinden verschiedener Abstammung aufgefunden (194, 232).

Die **Zusammensetzung** drückte HESSE anfänglich durch die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$ aus. Die Zersetzungsprodukte des Alkaloids veranlassten ihn später zur Annahme der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ (194). Von den Analysen (194, 234, 235), haben die neuesten ebenfalls zu dieser Formel geführt.

Darstellung (217, 233, 194, 232). Die Mutterlaugen des aus chinaminhaltigen Rinden gewonnenen schwefelsauren Chinins werden durch Seignettesalz von den dadurch fällbaren Alkaloiden befreit, dann mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher die Hauptmenge des Cinchonins ungelöst lässt, und die gelösten Alkaloide in essigsaure Lösung übergeführt. Diese wird neutralisirt und in der Wärme so lange mit Rhodankalium versetzt, bis nach dem Erkalten sich kein Cinchonin mehr nachweisen lässt. Die klare Lösung fällt man dann mit Natronlauge und löst den harzigen Niederschlag in siedendem 80% Weingeist, worauf

beim Erkalten das Chinamin krystallisirt. Es wird durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Lange, asbestartige Prismen, ähnlich dem schwefelsauren Chinin. Wasserfrei. Ueber 120° zersetzt es sich allmählich unter Braunfärbung. Bei schnellerem Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt es fast ohne Färbung bei 172°. In Wasser ist es nur spurweise löslich (1 : 1516 bei 16°). Bei 20° löst es sich in 32 Thln. Aether, in 105 Thln. 80§ Weingeist, viel reichlicher in absolutem Alkohol (31). Ammoniak und Alkalien lösen nicht reichlicher, als reines Wasser. Cinchaminsalzlösungen werden durch dieselben zunächst milchig getrübt, worauf sich zarte Prismen abscheiden. Dic Lösungen des Cinchamins wirken rechtsdrehend. Die Grösse der Drehung ist bei verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden (234, 235). Für die 1§ Lösung in absolutem Alkohol ist $(\alpha)_D = + 104°$. Die Lösungen in verdünnten Säuren fluoresciren nicht. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelb bis braun. Concentrirte Salpetersäure nimmt schon in der Kälte eine gelbe, später orangerothe, schliesslich hellgelbe Färbung an (31). Mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure giebt eine Cinchaminsalzlösung an der Berührungsstelle eine orangerothe bis braunrothe Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Purpurroth und schliesslich in Rosenroth übergeht. Auf Papier fast eingetrocknete schwefelsäurehaltige Cinchaminsalzlösung wird durch Dämpfe von Chlorperoxyd, wenn wenig Schwefelsäure zugegen war bräunlich, bei mehr Schwefelsäure dunkelblau gefärbt. An feuchter Luft gehen beide Färbungen in Rosenroth über (234). Mit Chlorwasser und Ammoniak zeigt das Chinamin keine Grünfärbung. Durch Phenolwasser werden seine Salze nicht gefällt.

Salze. Das Chinamin ist eine einsäurige Base; es bildet mit einbasischen Säuren nur neutrale, mit zweibasischen ausserdem einfach saure Salze. Letztere sind amorph und leicht veränderlich. Die Salze schmecken stark bitter.

Salzsaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ (31, 234, 232), farblose, derbe Prismen, leicht löslich in Wasser, etwas weniger in verdünnter Salzsäure.

Bromwasserstoffsaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$ (234, 232). Schöne, derbe Prismen, leicht löslich in Wasser und namentlich in Alkohol.

Jodwasserstoffsaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$ (31, 234). Kleine, farblose Prismen, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser (1 : 71 bei 16°) löslich, sehr wenig in Jodkaliumlösung.

Salpetersaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2$-NO_3H (234). Monokline Prismen, bei 15° in 16,5 Thln. Wasser löslich.

Chlorsaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot ClO_3H$ (234). Rhombische Krystalle, bei 16° in in 137 Thln. Wasser löslich.

Ueberchlorsaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot ClO_4H$ (234). Anscheinend monokline Krystalle.

Schwefelsaures Ch., (31, 234). Sehr leicht löslich, nur schwierig in sechsseitigen Blättchen oder kurzen Prismen krystallisirend.

Saures schwefelsaures Ch., (233), wird nur als gelblicher, unkrystallisirbarer Rückstand erhalten.

Ameisensaures Ch., (234), bildet federförmige Krystalle.

Essigsaures Ch., (31). Amorph, leicht löslich.

Oxalsaures Ch., 234, 232), krystallisirt schwierig in derben Nadeln.

Weinsaures und saures weinsaures Ch. sind amorph und leicht löslich (31, 234) ebenso benzoesaures, salicylsaures und chinasaures Chinamin (232).

Doppelsalze. Die Platinverbindung $2(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ (31, 235, 234, 232), wird nur aus concentrirter Lösung niedergeschlagen. Einmal abgeschieden ist sie schwer löslich in reinem, aber leicht in säurehaltigem Wasser. In trocknem Zustande ist sie bei 100° beständig, feucht zersetzt sie sich selbst in der Kälte und im Dunkeln, wobei sie eine rosenrothe, mit Salzsäure sich dunkelblau färbende Masse bildet.

Das Golddoppelsalz (31), ist ein gelblich weisser, amorpher Niederschlag, der sich leicht unter Annahme einer purpurrothen Färbung und Abscheidung von Gold zersetzt.

Das Quecksilberdoppelsalz (31), wird nur aus concentrirter Chinaminsalzlösung durch

Quecksilberchlorid als amorpher Niederschlag gefällt. Jodwasserstoffsaures Chinamin-Quecksilberjodid (31), gelber, amorpher Niederschlag, leicht löslich in Alkohol.

Beim Erwärmen von Chinamin mit Aethyljodid und Alkohol scheint Jodäthyl-Chinamin zu entstehen und beim Verdunsten amorph zurückzubleiben. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich dieser Rückstand allmählich, unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Chinamin. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° wird aus dem Chinamin nicht ein Acetylchinamin, sondern das um H_2O ärmere Acetyl-Apochinamin erhalten. Durch kurzes Kochen mit 20 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 wird das Chinamin unter Braunfärbung in Apochinamin übergeführt. Bei längerem Kochen entsteht eine in verdünnter Salzsäure äusserst schwer lösliche braune Substanz. Erhitzen mit kalt gesättigter Salzsäure auf 140° verwandelt das Chinamin in eine kautschukähnliche, in allen Lösungsmitteln unlösliche Masse. Eine Auflösung von Chinamin in 10 Thln. 13 ₰ Salzsäure färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald gelb, dann roth, trübt sich darauf und scheidet neben einem rothem Oel farblose Krystalle von salzsaurem Chinamidin ab (232).

Cinchonamin, $C_{19}H_{24}N_2O$ (236). Dieses mit dem Hydrocinchonin isomere Alkaloid wurde 1881 von ARNAUD neben Cinchonin in einer sehr dichten, dunkelbraunen columbischen Chinarinde von unbekannter Abstammung gefunden.

Die gepulverte Rinde wurde mit Kalkmilch eingetrocknet, mit heissem Alkohol erschöpft, nach dem Abdestilliren des letzteren der Rückstand in überschüssiger verdünnter Salzsäure aufgenommen, worauf sich das in der Kälte schwer lösliche salzsaure Cinchonamin krystallinisch abschied und so von Cinchoninsalz getrennt wurde. Das Cinchonamin ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich bei 17° in 100 Thln. Aether (spec. Gew. 0,72) und in 31,6 Thln. 90 ₰ Alkohol. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, wasserfreien Prismen, beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in feinen Nadeln. Es schmilzt gegen 195° und erstarrt zu einer durchscheinenden, amorphen Masse. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Sie wirkt rechtsdrehend $(\alpha)_D = +117{,}9°$.

Die Salze sind meistens schwer löslich. Ihre sauren Lösungen fluoresciren nicht. Der Geschmack ist nur schwach bitter.

Salzsaures Cinchonamin $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl + H_2O$ krystallisirt sehr leicht in Prismen oder Tafeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das salpetersaure Salz ist ein in verdünnter Salpetersäure fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag. Auch das jodwasserstoff saure und das essigsaure Salz sind krystallinisch und in kaltem Wasser schwer löslich. Dagegen löst sich das schwefelsaure C. $(2(C_{19}H_{24}N_2O)SO_4H_2$, bei 100° getrocknet) sehr leicht in Wasser und krystallisirt nur aus Alkohol. Das Platindoppelsalz $2(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)\,PtCl_4$ ist ein sehr schwer lösliches, hellgelbes, krystallinisches Pulver.

Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Dieses Alkaloid, von HESSE zuerst in einer Rinde von *Cinchona succirubra* gefunden (199, 237) ist anscheinend ein steter Begleiter des Chinamins. Die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$, nach welcher es mit dem letzteren isomer ist, wurde von OUDEMANS bestätigt (238).

Darstellung. Bei der Gewinnung des Chinamins bleibt das Conchinamin in den alkoholischen Mutterlaugen desselben. Aus dem Verdampfungsrückstand dieser Mutterlaugen wird es neben amorphen Basen durch siedendes Ligroin ausgezogen. Nachdem sich beim Erkalten die Hauptmenge der amorphen Basen ausgeschieden hat, wird die übrige Lösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und die essigsaure Lösung mit Natronlauge gefällt. Den harzigen Niederschlag knetet man mit lauwarmem Wasser aus, löst ihn in heissem Alkohol und sättigt die Lösung mit Salpetersäure, worauf binnen einigen Tagen das salpetersaure Conchinamin auskrystallisirt. Es wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in heissem 60 ₰ Weingeist gelöst und dureh Ammoniak gefällt.

Eigenschaften. Das Conchinamin krystallisirt aus 60 ₰ Weingeist in langen, vierseitigen wasserfreien Prismen, aus Aether und Ligroin in derberen Prismen. In diesen Lösungsmitteln und namentlich in Chloroform ist es sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Das Conchinamin schmilzt bei 123° (corrig.) und erstarrt strahlig krystallinisch. Es wirkt stark rechtsdrehend. Für seine Lösung in 97 ₰ Alkohol ($c = 2$, $t = 15$) fand HESSE $(\alpha)_D = +204{,}6°$.

In seinen Reactionen stimmt das Conchinamin ganz mit dem Chinamin überein, dem es überhaupt in chemischer Beziehung sehr nahe steht.

Salze. Die neutralen Salze des Conchinamins sind im Allgemeinen etwas leichter krystallisirbar, als diejenigen des Chinamins.

Salzsaures C. $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$ (237), wird leicht in grossen, octaëdrischen Krystallen erhalten, die ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich sind.

Jodwasserstoffsaures C. $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$ (238, 237), bildet ziemlich leicht lösliche Prismen; es kann durch Fällung des essigsauren Salzes mit Jodkalium gewonnen werden.

Salpetersaures C., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot NO_3H$ (238, 237), krystallisirt in Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol etwas leichter löslich sind.

Schwefelsaures C., $2(C_{19}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2$ (237). Sehr lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen.

Oxalsaures C., $2(C_{19}H_{24}N_2O_2)C_2O_4H_2 + 3H_2O$ (238. 237). Wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Weingeist löslich. Es verliert bei 95° sein Krystallwasser, schmilzt dann bei 105° und verwandelt sich in oxalsaures Chinamicin, schliesslich unter Wasserverlust in Apochinaminsalz.

Saures oxalsaures C., (237), ist amorph und leicht zersetzlich.

Chinasaures C., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$ (237), lange, leicht lösliche Prismen.

Salicylsaures C. (237), ist amorph, leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser löslich.

Das neutrale Platindoppelsalz, $2(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ (238, 237), wird durch Natriumplatinchlorid aus dem salzsauren Salz als gelber, flockiger Niederschlag ausgeschieden.

Gold- und Quecksilberdoppelsalz (237), sind den entsprechenden Chinaminverbindungen ähnlich. Kaliumquecksilberjodid fällt auch aus sehr verdünnten Chonchinaminsalzlösungen einen weissen, flockigen, auch in sehr überschüssiger Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Wird Conchinamin mit Salzsäure (spec. Gew. 1,125) nur einige Minuten gekocht, so spaltet es sich, wie das Chinamin, in Wasser und Apochinamin.

Cinchamidin. $C_{20}H_{26}N_2O$. Ein nach HESSE das Cinchonidin begleitendes Alkaloid, welches er aus den Mutterlaugen seines schwefelsauren »Homocinchonidins« isolirte (254, vergl. 214). Vielleicht identisch mit dem Hydrocinchonidin von FORST und BÖHRINGER (215, 270, 271).

Darstellung. Die aus jenen Mutterlaugen gefällten und aus Alkohol umkrystallisirten Alkaloide wurden aus salzsaurer Lösung durch weinsaures Natrium fractionirt gefällt, das in den letzten Fällungen enthaltene Cinchamidin schliesslich durch Behandlung mit wenig übermangansaurem Kalium von leichter oxydirbaren Verunreinigungen befreit.

Eigenschaften. Es krystallisirt aus verdünntem Weingeist ohne Krystallwasser in Blättchen oder flachen Nadeln, aus starkem Alkohol in kurzen, dicken Prismen, die sich sehr schwer in Aether, leicht in Chloroform, auch ziemlich leicht in kaltem Alkohol lösen. Schmelzp. 230° (uncorrig.). Die sauren Lösungen fluoresciren nicht und färben sich mit Chlorwasser und Ammoniak nicht grün. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Das Alkaloid wirkt linksdrehend. Für seine Lösung in 97 % Alkohol ($t = 15°$, $c = 2$) wurde $(\alpha)_D = -98{,}4°$ bestimmt. In saurer Lösung ist das Drehungsvermögen grösser.

Salze. Das Cinchamidin ist eine zweisäurige Base, die meistens gut krystallisirbare Salze bildet.

Salzsaures C., $C_{20}H_{26}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$. Derbe, rhombische Prismen. Es bildet die beiden Platindoppelsalze $2(C_{20}H_{26}N_2O \cdot HCl)PtCl_4 + 3H_2O$ und $C_{20}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ersteres ist ein blassgelber, amorpher Niederschag; letzteres krystallisirt in orangefarbenen Blättchen.

Weinsaures C., $2(C_{20}H_{26}N_2O)C_4H_6O_6 + 2H_2O$. In kaltem Wasser sehr schwer lösliche Prismen.

Paricin, $C_{16}H_{18}N_2O$. 1845 von WINCKLER (239), in einer von PARA importirten falschen Chinarinde, (angeblich von *Buena hexandra* POHL) später auch in einer echten Chinarinde (von *Cinchona lutea)* aufgefunden. HESSE fand es neben Chinamin in ostindischen Rinden von *C. succirubra* (31, 199). Nachdem schon WINCKLER auf die grosse Aehnlichkeit mit dem Buxin hingewiesen hatte, hielt FLÜCKIGER (240), das Paricin für identisch mit dem letzteren Alkaloid.

HESSE (241), verwies dagegen auf das verschiedene optische Verhalten, stellte später (31), durch eingehendere Untersuchung die Eigenartigkeit des Paricins fest, vertheidigte dieselbe gegen Einwendungen von HOWARD (242), und ermittelte die Zusammensetzung (243).

Darstellung. Für die Trennung des Paricins von den übrigen Chinaalkaloiden benutzt HESSE (199, 343) den Umstand, dass aus verdünnten Salzlösungen nur das Paricin durch doppelt kohlensaures Natrium gefällt wird, sowie die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes in verdünnter Schwefelsäure. Die verdünnte Lösung der aus der Rinde von *C. succirubra* erhaltenen Basen in überschüssiger Schwefelsäure wird mit kohlensaurem Natrium bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt und der Niederschlag mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei das schwefelsaure Paricin ungelöst bleibt. Das durch Sodalösung daraus freigemachte Alkaloid löst man in wenig Aether und fällt durch Zusatz von leichtem Petroleumäther zunächst die Verunreinigungen, dann das Paricin, welches schliesslich durch wiederholte derartige Fällung gereinigt wird.

Eigenschaften. Amorphes, blassgelbes Pulver, welches, aus essigsaurer Lösung gefällt, ½ Mol. Wasser enthält, bei 136° schmilzt, sich leicht, mit gelber Farbe in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser und in Petroleumäther löst. Beim Aufbewahren erleidet es, anscheinend unter Aufnahme von Sauerstoff, eine Zersetzung, durch die es mehr und mehr in Aether unlöslich wird. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt schwach alkalisch und ist optisch inactiv.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grünlich gelber, beim Erwärmen in Dunkelbraun übergehende Farbe. Concentrirte Salpetersäure giebt ein dunkelgrünes Harz, das sich beim Erwärmen mit dunkelgelber Farbe löst. Mit der essigsauren Lösung des Paricins geben Salpetersäure und derer Salze einen flockigen, gelblichen Niederschlag von salpetersaurem Paricin; Jodkalium und Chlornatrium verursachen ebenfalls gelbliche, im Ueberschuss der Fällungsmittel schwer lösliche Niederschläge. Ebenso wird durch Platin-Gold- und Quecksilberchlorid die salzsaure Lösung des Alkaloids flockig gefällt.

Die Salze sind durchweg amorph und in verdünnten Säuren schwerer löslich, als in Wasser.

Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $2(C_{16}H_{18}N_2O\cdot HCl)PtCl_4 + 4H_2O$.

Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. PELLETIER und CORIOL (246) entdeckten dieses Alkaloid 1829 in einer zuerst über Arica ausgeführten sogen. falschen Calisayarinde. Bald darauf untersuchte LEVERKÖHN (247), nach einem andern Verfahren eine ähnliche Rinde, die er nach dem Exporthafen *China de Cusco* nannte, und fand darin ein Alkaloid, welches von BUCHNER als »Cusconin« bezeichnet, später aber lange für identisch mit dem Aricin gehalten wurde. Das später von MANZINI (248), aus der sogen. blassen Jaen- oder Ten-China isolirte »Cinchovatin« wurde von BOUCHARDAT (249), und von WINCKLER (250), als identisch mit dem Aricin erkannt. HESSE bezweifelte die Existenz des Aricins und des Cusconins (31, 251), vermochte aber später, (252, 253), aus geeignetem Material, nämlich einer vermuthlich von *C. Pelleteriana* stammenden Cuscorinde, diese Alkaloide in grösserer Menge darzustellen und ausführlich zu untersuchen.

Die betreffende Cuscorinde enthielt 0,62 ꝑ Aricin, 0,93 ꝑ Cusconin und 0,16 ꝑ amorphes Alkaloid.

Darstellung. Das alkoholische Extrakt der Rinde wurde mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung durch ziemlich concentrirte Essigsäure die Hauptmenge der Alkaloide entzogen. Aus der mit Ammoniak fast neutralisirten Lösung schied sich das essigsaure Aricin in kleinen Krystallen aus, worauf aus dem Filtrat durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak das schwefelsaure Cusconin als gelatinöse, schwierig zu trennende Masse ausgefällt wurde. Das essigsaure Aricin wurde noch mit schwach essigsaurem Wasser ausgekocht, das Ungelöste mit Soda behandelt und das Alkaloid durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt.

Eigenschaften (252). Schöne, weisse, wasserfreie Prismen, bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Aether, wenig in Alkohol, gar nicht in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung reagirt nur beim Eintrocknen auf rothem Lackmuspapier schwach alkalisch. Das Aricin schmilzt bei 188° (uncorrig.) zu einer bräunlichen, amorph erstarrenden Masse. Es schmeckt sehr schwach adstringirend, nicht bitter. Seine Lösung in Säuren zeigt keine Fluorescenz. Die alkoholische oder ätherische Lösung wirkt linksdrehend,

während die salzsaure Lösung keine Ablenkung bewirkt. Für die Lösung in 97 $\frac{0}{0}$ Alkohol wurde $(\alpha)_D = -54{,}09$, für die ätherische Lösung $(\alpha)_D = -94{,}77$ gefunden ($c = 1$).

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Aricin mit grünlich gelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelbraun, bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammoniak in Dunkelblau und Olivengrün übergeht. Concentrirte Salpetersäure färbt Aricin dunkelgrün und löst es allmählich mit grünlich gelber Farbe. Ueber die Empfindlichkeitsgrenze verschiedener Fällungsreagentien vergl. (252).

Salze (252). Die Lösungen der normalen Aricinsalze reagiren mehr oder weniger sauer, Bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel zeigt eine theilweise Ausscheidung von freiem Alkaloid die stattfindende Zersetzung an. Alle Salzlösungen färben sich allmählig gelb, indem das Aricin in eine gefärbte, amorphe Substanz übergeht.

Salzsaures A., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl + 2H_2O$. Zarte, weisse Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Chloroform. Ein saures Salz scheint nicht zu existiren.

Das Platindoppelsalz ist ein orangefarbener, amorpher, schwer löslicher Niederschlag, das Golddoppelsalz ein schmutzig röthlich gelber, ebenfalls amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen der Fällungsflüssigkeit Gold abscheidet.

Bromwasserstoffsaures A. Weisses, amorphes Pulver, durch Bromkalium aus der Lösung des salzsauren Salzes fällbar.

Jodwasserstoffsaures A., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ$, ebenfalls durch Fällung zu gewinnen, bildet zarte, weisse Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Jodkaliumlösung.

Salpetersaures A., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot NO_3H$, wird aus dem salzsauren Salz durch Salpetersäure in kleinen Prismen gefällt, die in überschüssiger Säure fast unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Schwefelsaures A., $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)SO_4H_2$, scheidet sich aus der verdunstenden alkoholischen Lösung als eine weisse, gallertartige, aus zarten Nadeln bestehende Masse ab, welche beim Trocknen hornartig wird. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

Saures schwefelsaures A., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot SO_4H_2$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es wird aus der heissen Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen erhalten.

Unterschwefligsaures A. Weisser, pulverförmiger Niederschlag, der sich aus heisser, wässriger Lösung als eine aus mikroskopischen Nadeln bestehende, gallertartige Masse ausscheidet.

Sulfocyansaures A., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CNSH$. Sehr schwer löslicher Niederschlag, in kleinen Prismen krystallisirbar.

Essigsaures A., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_4O_2 + 3H_2O$, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch essigsaures Natrium oder Essigsäure gefällt. Kleine, weisse, körnige Krystalle äusserst schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator. Bei 100° entweicht auch die Essigsäure, und es bleibt das freie Alkaloid, gelb gefärbt zurück.

Oxalsaures A. wird durch Fällung als ziemlich schwer lösliches, körniges Krystallpulver erhalten.

Saures oxalsaures A. entsteht durch Fällung mit freier Oxalsäure. Weisse Prismen, die sich nach einiger Zeit, auch ausserhalb der Mutterlauge, in Rhomboëder umsetzen. Die Zusammensetzung der letzteren entspricht der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Das Salz löst sich bei 18° erst in 2025 Thln. Wasser.

Weinsaures A. Weisser, pulverförmiger Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in kleinen Prismen, bei einer gewissen Concentration auch in Gallertform sich abscheidend.

Saures citronensaures A., krystallisirt aus der Lösung des Alkaloids in wässriger Citronensäure in ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Salicylsaures A. Blassgelber, pulvriger, anscheinend amorpher Niederschlag, leicht löslich in Aether.

Cusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$. Dieses Alkaloid begleitet das Aricin in Cusco-China-

rinden, aus welchen es zuerst von LEVERKÖHN 1829 dargestellt wurde (247). HESSE untersuchte es genauer (252).

Darstellung. Das gallertartige schwefelsaure Salz (vergl. unter »Aricin«) wird durch Absaugen oder vorsichtiges Auspressen möglichst von der Mutterlauge befreit und in lauwarmer, wässriger Lösung durch Ammoniak zersetzt. Das Cusconin fällt in amorphen Flocken nieder und wird nach dem Trocknen wiederholt aus Aether krystallisirt.

Eigenschaften. Mattglänzende, weisse, meist rosettenförmig gruppirte Blättchen; aus Alkohol oder Aceton krystallisirt derbere Blätter oder kurze Prismen. Bei 18° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. 0,72) löslich, leichter in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Wasser und Alkalien. Aus allen Lösungsmitteln scheidet sich das Cusconin mit 2 Mol. Krystallwasser ab, die bei 80° vollständig entweichen. Das entwässerte Alkaloid schmilzt bei 110° zu einer dunkelbraunen, amorph erstarrenden Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung des Cusconins reagirt nur beim Eintrocknen auf rothem Lackmuspapier schwach alkalisch. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Sie wirken, wie die alkoholische oder ätherische Lösung, linksdrehend. Für die Lösung in 97 % Alkohol wurde $(\alpha)_D = -54{,}32$, für die ätherische Lösung $= -26{,}80$ gefunden ($c = 2$). Mit concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure giebt das Cusconin dieselben Farbenerscheinungen, wie das Aricin.

Salze. Die normalen Cusconinsalze reagiren mehr oder weniger sauer; die löslichen besitzen einen anfangs kratzenden, dann schwach bitteren Geschmack. Sie sind meistens gallertartig, nicht krystallisirbar.

Salzsaures Cusconin fällt auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des essigsauren Salzes als unkrystallisirbare, gallertartige Masse nieder. Es giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, pulverförmigen, mit Platinchlorid einen schwer löslichen, dunkelgelben, völlig amorphen Niederschlag $2(C_{23}H_{26}N_2O_4\cdot HCl)PtCl_4 + 5H_2O$, mit Goldchlorid eine schmutzig gelbe, ebenfalls amorphe Fällung.

Bromwasserstoffsaures C. scheidet sich aus der Lösung des essigsauren Salzes auf Zusatz von überschüssigem Bromkalium als Gallerte ab. In reinem Wasser ziemlich leicht löslich.

Jodwasserstoffsaures C. auf entsprechende Weise dargestellt, ist ein blassgelber, amorpher, nach einiger Zeit entweder krystallinisch oder gallertartig werdender Niederschlag. Schwer löslich in Jodkaliumlösung, unter siedendem Wasser schmelzend.

Salpetersaures C. Gallertartig, schwer löslich in kaltem Wasser.

Schwefelsaures C. $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)SO_4H_2$, wird durch schwefelsaures Ammoniak aus der Lösung des essigsauren Salzes als gelbliche, ganz amorphe Gallerte gefällt, die hornartig eintrocknet. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz anfänglich in blättrig krystallinischen, später in gallertartigen Massen ab.

Saures schwefelsaures C. ist schwer löslich in kaltem Wasser und konnte nur gallertartig erhalten werden.

Unterschwefligsaures C. Schwer löslich, gallertartig.

Sulfocyansaures C., $C_{23}H_{26}N_2O_4\cdot CNSH + 2H_2O$. Blassgelbes, nach dem Entwässern bei 90° schwefelgelbes Pulver.

Essigsaures C. Die schwach gelbliche Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig; bei grösserer Verdünnung wird sie nur schleimig, zähe.

Oxalsaures, weinsaures und citronensaures C. wurden ebenfalls als gallertartige Massen erhalten. Salicylsaures C. Blassgelber, flockiger, anscheinend krystallinischer Niederschlag mit $2H_2O$.

Cusconidin nennt HESSE (199, 253), ein amorphes Alkaloid von unbekannter Zusammensetzung, welches das Aricin und Cusconin in der Cuscochinarinde begleitet. Aus seinen bisher nur gefärbt erhaltenen Salzlösungen wird es durch Ammoniak in blassgelben, amorphen Flocken gefällt. Es scheint nur amorphe Salze und Doppelsalze zu bilden.

Cuscamin. In einer angeblich von *Cinchona Pelleteriana* stammenden Cuscorinde fand HESSE (253), neben dem Aricin nicht Cusconin, sondern ein neues, als Cuscamin bezeichnetes krystallisirbares und ein Cuscamidin genanntes amorphes Alkaloid.

Darstellung. Nachdem aus dem Alkaloidgemenge das Aricin durch Essigsäure entfernt

war, wurde die verdünnte Lösung mit wenig Salpetersäure versetzt, worauf sich allmählich krystallinisches salpetersaures Cuscamin und amorphes salpetersaures Cuscamidin ausschieden. Die durch Natronlauge frei gemachten Alkaloide wurden in Aether aufgenommen und der krystallinische Verdunstungsrückstand dieser Lösung mit wässriger Oxalsäure erwärmt. Beim Erkalten krystallisirte oxalsaures Cuscamin, während das Salz des Cuscamidins in Lösung blieb. Das aus seinem oxalsauren Salz durch Natronlauge abgeschiedene Cuscamin wurde aus Alkohol um krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Eigenschaften. Farblose, flache Prismen, in Aether, Chloroform und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol mässig leicht löslich. Schmelzp. 218° (uncorrig). Die alkoholische Lösung reagirt nur beim Eintrocknen auf rothem Lackmuspapier schwach alkalisch. Die sauren Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure färbt blaugrün, beim Erwärmen braun. Die gelbe Lösung des Cuscamins in concentrirter Salpetersäure färbt sich nicht allmählich braun, wie die des Aricins.

Die Salze reagiren in wässeriger Lösung sauer, schmecken etwas adstringirend, später schwach bitter.

Salzsaures C. ist eine in Wasser lösliche Gallerte. Es liefert mit Gold- und Platinchlorid gelbe, amorphe Niederschläge.

Bromwasserstoffsaures C. krystallisirt in grossen Blättern.

Jodwasserstoffsaures C., wie das vorige Salz durch Fällung aus der essigsauren Lösung des Alkaloids darstellbar, ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen, weissen Blättchen.

Salpetersaures C. Sternförmig vereinigte Nadeln, in Wasser fast unlöslich.

Schwefelsaures C. bildet zarte Nadeln, das saure Salz kurze, derbe Prismen.

Chromsaures C., gelber, amorpher Niederschlag.

Essigsaures C. krystallisirt nur bei langsamem Verdunsten.

Oxalsaures C. bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, das saure Salz derbe Prismen.

Cuscamidin. Von HESSE (253), als Begleiter des Cuscamins aufgefundenes amorphes Alkaloid, vielleicht identisch mit dem Cusconidin.

Javanin ist von HESSE ein aus der Rinde von *Cinchona Calisaya var. javanica* isolirtes, krystallisirbares, noch nicht eingehender untersuchtes Alkaloid genannt worden. Es krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättchen und löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe (199).

Homochinin (Ultrachinin), $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (271). In der Rinde von *Cinchona cuprea* fanden 1881 gleichzeitig PAUL und COWNLEY (266) und WHIFFEN (267), ein neues Alkaloid, welches von Letzterem »Ultrachinin«, später von HOWARD und HODGKIN (268), »Homochinin« genannt wurde. Es wurde auch von HESSE (271) untersucht. Das Homochinin krystallisirt aus wasserhaltigem Aether theils in glatten Prismen mit $2H_2O$, theils in Blättchen mit $1H_2O$ (271). Es schmilzt bei 177° (uncorrig), löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, aber schwer in Aether, (271), leicht in verdünntem Ammoniak (267). Die schwefelsäurehaltige wässrige Lösung zeigt blaue Fluorescenz (267, 268, 271). Ob mit Chlorwasser und Ammoniak Grünfärbung eintritt (267, 271) oder nicht (268) scheint unentschieden. Das Homochinin wirkt links drehend, und zwar stärker, als das Chinin (267, 268).

Das schwefelsaure Salz, $2(C_{19}H_{22}N_2O_2)SO_4H_2 + 6H_2O$ (268, 271), krystallisirt in kurzen Prismen, die sich in etwa 400 Thln. kaltem, in 100 Thln. siedendem Wasser lösen und leicht verwittern. Auch das oxalsaure und das weinsaure Salz sind schwer löslich, während das salzsaure, jodwasserstoffsaure und salpetersaure Salz sich leicht in Wasser lösen und grosse Neigung haben, sich aus übersättigter Lösung zunächst als Oel abzuscheiden (268).

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, wird als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten (271).

WOOD und BARRETT (269) vermochten aus zahlreichen Mustern der *China cuprea* das Homochinin nicht zu isoliren und bemerken, dass Chinin und Conchinin sich zu gleichen Mole-

külen zu einem Körper verbinden können, der in Aether schwerer löslich ist, als jedes einzelne der beiden Alkaloide.

Flüssige, flüchtige Chinabasen. Eine flüssige nicht benannte Base wurde zuerst 1871 von HOWARD (255) aus den Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins gewonnen. Die aus diesen Mutterlaugen gefällten Alkaloide wurden mit Aether ausgezogen und der Verdunstungsrückstand desselben mit Oxalsäure und sehr wenig Wasser behandelt, das leicht lösliche oxalsaure Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Die freie Base blieb beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als gelbliches, in der Kälte nicht erstarrendes Oel zurück. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wonach die Base mit dem Chinin isomer wäre. Sie theilt mit letzterem die Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak. Beim Erwärmen mit Salpetersäure nehmen selbst sehr verdünnte Lösungen der Base eine tief gelbgrüne Farbe an. Die Salze zeichnen sich durch ausserordentliche Leichtlöslichkeit aus. Das am besten krystallisirende oxalsaure Salz hat die Zusammensetzung $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_2O_4H_2 + 9H_2O$. Das schwefelsaure, phosphorsaure, essigsaure, weinsaure und citronensaure Salz sind äusserst leicht lösliche, halbkrystallinische Massen. Das Platindoppelsalz bildet einen krystallinischen, gelben, wasserfreien Niederschlag, der aus Salzsäure gut krystallisirt. HESSE (199), beobachtete die Existenz eines flüssigen und anscheinend flüchtigen Alkaloids in einer jungen Calisayarinde aus Bolivia. Er gewann später (271), aus den Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins durch successives Ausfällen mit Seignettesalz und Rhodankalium, Ausschütteln des mit Natronlauge übersättigten Filtrats mit Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung und Destillation des Rückstands mit Wasserdämpfen ein Gemenge flüchtiger Basen, von denen er eine als Cincholin bezeichnete. Zur Isolirung dieses Cincholins wurde die salzsaure Lösung der flüchtigen Basen verdampft, der Rückstand mit Natronlauge und Aether behandelt und zu der mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung tropfenweise eine ätherische Oxalsäurelösung zugesetzt. Das dabei als kleisterartige Masse ausfallende oxalsaure Salz setzt sich bald in glänzende Blättchen um. Das freie Cincholin bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als stark alkalisch reagirendes, blassgelbes Oel zurück. Es ist destillirbar, namentlich mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Die neutralen Salzlösungen sind geschmacklos. Das salzsaure Salz krystallisirt in quadratischen Blättchen. Es giebt mit Gold- und Platinchlorid nur harzige Fällungen. Mit Oxalsäure bildet das Cincholin ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz.

Chinoidin. Mit dem Namen Chinoidin oder Chinioidin wurde zuerst 1828 von SERTÜRNER ein amorphes Gemenge von Alkaloiden bezeichnet, welches er als ein vermeintlich besondres, neues Alkaloid neben Chinin und Cinchonin aus den Chinarinden gewann und für den Hauptträger ihrer arzneilichen Wirkung hielt (256). Das seit 1830 im Handel als Chinoidin vorkommende Gemenge, noch jetzt als billiges Surrogat des Chinins vielfach in arzneilichem Gebrauch, wird in den Chininfabriken aus den letzten, unkrystallisirbaren Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins nach dem Verdünnen mit Wasser durch Natronlauge gefällt. Man knetet den Niederschlag mit warmem Wasser aus, schmilzt ihn in gelinder Wärme und bringt ihn durch Ausgiessen in die Form von Stangen oder Tafeln. Das käufliche Chinoidin bildet dann eine braune, spröde, harzartige Masse von muschligem, glänzenden Bruch, löslich in Alkohol und in verdünnten Säuren, beim Kochen mit Wasser zu einer dicken, braunen Masse schmelzend.

Seine Zusammensetzung muss je nach den Bestandtheilen der Rinden, aus denen es gewonnen wurde und je nach der Vollständigkeit, mit welcher man die krystallisirbaren Alkaloide entfernte, verschieden sein. Dass das Chinoidin ein eigenthümliches Alkaloid sei, wurde schon von DUFLOS bestritten (45), WINCKLER zeigte, dass das Präparat stets einen Rest krystallisirbarer Alkaloide enthalte (257). Namentlich findet man darin oft sehr erhebliche Mengen von Conchinin (258, 197). Die verschiedenen amorphen Gemengtheile des Chinoidins sind noch jetzt nicht vollständig bekannt. WINCKLER (259) sah in dem amorphen Theil desselben wesentlich eine Modification des Chinins. LIEBIG'S Analysen (260), schienen diese Ansicht zu stützen. PASTEUR (182), hielt die amorphen Gemengtheile für Produkte einer Veränderung, welche die krystallisirbaren Chinaalkaloide theils schon in der Rinde durch Einwirkung von Luft und Licht, theils bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins erlitten. Dass Chinicin und Cinchonicin als Umwandlungsprodukte von Chinin und Cinchonin in dem Chinoidin vorkommen müssen, wurde

auch von HESSE (145), hervorgehoben und HOWARD (261), vermochte, wenigstens das erstere daraus abzuscheiden. Dass neben diesen beiden amorphen Basen noch andere im Chinoidin vorkommen, scheint allerdings zweifellos. DE VRIJ (262), isolirte eine solche, welche sich durch die hygroskopische Beschaffenheit ihres oxalsauren Salzes vom Chinicin und Cinchonicin unterschied, und HESSE fand, dass das Diconchinin, $C_{40}H_{46}N_4O_3$, und anscheinend ein Dicinchonin, $C_{38}H_{44}N_4O_2$, Hauptbestandtheile des Chinoidins sind.

Durch Umwandlung aus den natürlichen Chinabasen entstehende Alkaloide. Während es trotz der nahen Beziehungen der wichtigeren Chinabasen zu einander bisher nicht gelungen ist, sie in einander überzuführen, vermag man dieselben auf verschiedene Weise in andere Basen zu verwandeln, von denen einige, anscheinend ebenfalls als Umwandlungsprodukte der ersteren, auch schon fertig in den Chinarinden vorkommen. Hierher gehören zunächst die amorphen Basen wie Chinicin und Cinchonicin, welche durch Einwirkung heisser Säuren auf Chinin, Cinchonin, Conchinin entstehen und mit den ursprünglichen Alkaloiden isomer sind.

Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Von PASTEUR 1853 durch Erhitzen von Chinin- oder Conchininsalzen, namentlich Erhitzen der mit etwas Wasser und Schwefelsäure versetzten Sulfate auf 120—130° dargestellt (182). HESSE (263), geht zur Darstellung von den sauren Sulfaten aus, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und sich dann bei etwa 135° unter Schmelzung in Chinicinsalz verwandeln. Auch durch Erhitzen der freien Alkaloide mit Glycerin auf 180° wird die Umwandlung bewirkt (145). HOWARD wies fertiges Chinicin in einer Chinarinde nach (261).

Aus der Lösung seines geschmolzenen Disulfats wird das Chinicin durch Ammoniak frei gemacht, mittelst Aether ausgeschüttelt und an Oxalsäure gebunden. Nach dem Neutralisiren mit etwas Ammoniak scheidet sich das neutrale oxalsaure Salz in Krystallen ab, die durch successives Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform und siedendem Alkohol gereinigt und durch Natronlauge zersetzt werden (263).

Eigenschaften. Das Chinicin bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als schwach gelbliche, amorphe Masse zurück, die hartnäckig Aether und etwas Wasser zurückhält und schliesslich im luftverdünnten Raum bei etwa 60° getrocknet werden muss. Es wird in der Kälte allmählich hart, schmilzt gegen 60° und färbt sich dabei allmählich, rascher bei 100° ohne Gewichtsänderung rothbraun. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, wenig in Wasser, reichlicher in Ammoniaksalzen. Sein Geschmack ist bitter. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Das Chinicin wirkt rechtsdrehend. Für die Chloroformlösung ($c = 2$ und $t = 15°$) wurde $(\alpha)_D = +44,1$ gefunden (263).

Reactionen. Mit Chlorwasser und Ammoniak färben Chinicinlösungen sich grün. Unterchlorigsaure Salze geben in der schwach salzsauren Lösung einen weissen, amorphen Niederschlag. (Unterschied von Chinin und Cinchonin). Derselbe wird durch Ammoniak grün gefärbt. Die Lösung des Chinicins in verdünnter Schwefelsäure ist gelb und zeigt keine Fluorescenz. Salpetersäure färbt sie grünlich. Mit Phenolwasser geben die nicht zu verdünnten Salzlösungen amorphe Niederschläge (98).

Die Salze sind meistens gut krystallisirbar, nehmen aber leicht eine gelbe oder röthliche Färbung an.

Jodwasserstoffsaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ + H_2O$ (263), lässt sich aus dem Oxalat durch überschüssiges Jodkalium fällen. Es krystallisirt aus Wasser in zarten, gelblichen Nadeln.

Schwefelsaures Ch., $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2 + 8H_2O$ (263), krystallisirt aus Alkohol in zarten, röthlich weissen Prismen, die an der Luft rasch verwittern. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Chloroform. Das saure schwefelsaure Salz (263), bildet lange, gelbe, strahlenförmig gruppirte Prismen, in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich.

Sulfocyansaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CNSH + \frac{1}{2}H_2O$ (263), entsteht durch Fällung des oxalsauren Salzes mit Rhodankalium. Krystallisirt in langen, fast weissen Prismen, leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht auch in reinem Wasser, unlöslich in Rhodankaliumlösung.

Oxalsaures Ch. (262, 261, 263), $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_2O_4H_2 + 9H_2O$, krystallisirt aus

heissem Chloroform in kleinen, weissen Prismen, aus heissem Alkohol in sehr leichten, schwach gelblichen Nadeln. Es löst sich bei 16° erst in 257 Thln. Wasser, leicht in heissem Wasser, leicht auch in siedendem, aber fast gar nicht in kaltem Chloroform.

Weinsaures Ch. (261), halbkrystallinische, sehr leicht lösliche Masse.

Saures weinsaures Ch., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 6H_2O$ (261), krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 50° 4 Mol. und erst bei 140° den Rest ihres Krystallwassers verlieren.

Doppelsalze. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ (261, 263), wird aus der warmen, stark salzsauren Lösung durch Platinchlorid nach anfangs milchiger Trübung in dunkelorangegelben, zu Warzen vereinigten kleinen Nadeln abgeschieden. Das Quecksilberdoppelsalz bildet einen gelblich weissen, das Golddoppelsalz einen gelben, flockigen Niederschlag.

Cinchonicin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Zuerst von PASTEUR 1853 durch Erhitzen von Cinchonin- und Cinchonidinsalzen, namentlich Erhitzen der mit etwas Wasser und Schwefelsäure versetzten Sulfate auf 120—130° dargestellt (182). Es bildet sich überhaupt bei denselben Operationen aus Cinchonin und Cinchonidin, durch welche Chinin und Conchinin in Chinicin übergeführt werden (31, 261, 218, 263). Vermuthlich begleitet das Cinchonicin die krystallisirbaren Alkaloide, aus denen es entsteht, auch schon in den Chinarinden (31). Als zweifellos isomer mit Cinchonin und Cinchonidin hat es mit diesen die früher diesen Alkaloiden beigelegte Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ gegen die obige vertauschen müssen.

Für die Darstellung des Cinchonicins aus saurem schwefelsaurem Cinchonin oder Cinchonidin wird genau wie beim Chinicin verfahren (263).

Eigenschaften. Das Cinchonicin bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als schwach gelbliche, zähe, amorphe Masse zurück, die bei etwa 50° leicht flüssig wird, sich gegen 80° bräunt und bei 100° dem Chinoidin ähnlich wird, aber beim Erkalten weich bleibt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton. In Wasser etwas reichlicher löslich, als das Chinicin. Ammoniaksalze erhöhen auch hier die Löslichkeit. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Sie schmeckt bitter. Das Cinchonicin ist rechtsdrehend. Für die Chloroformlösung ($c = 2$ und $t = 15°$) wurde $(\alpha)_D = +46,5°$ gefunden (263).

Reactionen. Mit Chlorwasser und Ammoniak entsteht keine Färbung. Unterchlorigsaure Salze geben in der salzsauren Lösung einen harzartigen, flockigen Niederschlag, der durch Ammoniak nicht gefärbt wird.

Die Salze sind meistens leichter löslich, als die des Chinicins. Sie schmecken stark bitter. Mit Phenolwasser geben ihre Lösungen amorphe Niederschläge (98).

Jodwasserstoffsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ$ (263). Aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag, in Wasser mässig leicht, in Jodkaliumlösung äusserst schwer löslich.

Sulfocyansaures C., lässt sich durch überschüssiges Rhodankalium nicht fällen (263).

Oxalsaures C., (262, 261, 263) $2(C_{19}H_{22}N_2O) C_2O_4H_2 + 4H_2O$, krystallisirt aus Chloroform oder Wasser oft in feinen, verschlungenen Fäden, löst sich bei 16° in 80 Thln. Wasser.

Weinsaures C. Leichtlöslich, anscheinend nicht krystallisirbar (261).

Saures weinsaures C., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ (261). Kurze Prismen, die bei 120° wasserfrei werden.

Das Plattindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ (263), entsteht bei der Fällung aus stark salzsaurer Lösung als dunkelorangerother, krystallinischer Niederschlag. Aus neutraler oder schwach saurer Lösung wird ein gelblich weisser, sich bald in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver umsetzender Niederschlag gefällt, dessen Analyse zur Formel $3(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl) 2 PtCl_4 + 4H_2O$ führte.

Golddoppelsalz und Quecksilberdoppelsalz werden als ölige Fällungen erhalten (263).

Das von HESSE als »Homocinchonicin« bezeichnete Umwandlungsprodukt seines »Homocinchonins« zeigte keine Verschiedenheit vom Cinchonicin (199).

Chinamicin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Isomeres Umwandlungsprodukt des Chinamins. Von HESSE dargestellt durch Eintrocknen einer das gleiche Moleculargewicht Schwefelsäure enthaltenden alkoholischen Chinaminlösung bei schliesslich 100°, zweckmässig unter Zusatz von etwas

Glycerin (199, 232). Aus der Lösung des so entstehenden Sulfats wird das Chinamicin durch kohlensaures Natrium gefällt, durch wiederholte derartige Fällung aus essigsaurer Lösung von etwa anhaftendem Chinamidin befreit und schliesslich durch Ammoniak gefällt.

Eigenschaften. Weisse Flocken, die bald krystallinisch werden. Schmelzp. 109° (uncorrig.) Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, welche beim Verdunsten die Base nur amorph hinterlassen. Rechtsdrehend $\alpha)_D = +38,1$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol ($c = 2, t = 15°$).

Das salzsaure Chinamicin kann durch Verdunsten der mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung in Prismen krystallisirt erhalten werden. In seiner Lösung bewirken Chlornatrium, Brom- und Jodkalium, salicylsaures und oxalsaures Ammoniak weisse, flockige Niederschläge. Auch concentrirte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugen amorphe Fällungen. Goldchlorid fällt gelb, amorph. Der Niederschlag färbt sich nicht, wie der des Chinamidins, nach kurzer Zeit purpurroth.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 3H_2O$, ist ebenfalls ein gelber, amorpher Niederschlag. Durch kurzes Kochen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 wird das Chinamicin in Apochinamin übergeführt.

Protochinamicin, $C_{17}H_{20}N_2O_2$ (?) entsteht, wenn wie bei der Darstellung des Chinamicins verfahren, aber schliesslich kurze Zeit auf 120—130° erhitzt wird. HESSE (199, 232). Dabei färbt sich die Masse dunkelbraun und wird fast unlöslich in Wasser. Durch Digestion derselben mit essigsaurem Baryum und etwas Essigsäure wird die Base in Lösung gebracht und wiederholt durch Ammoniak aus essigsaurer Lösung gefällt. Braune Flocken. Nach dem Trocknen schwarzbraune Masse.

Auch das Platindoppelsalz, $2(C_{17}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4$ (?), ist ein brauner, flockiger Niederschlag, getrocknet eine schwarze Masse.

Chinamidin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Diese mit dem Chinamicin und dem Chinamin isomere Base kann aus dem letzteren Alkaloid auf verschiedene Weise erhalten werden (199, 232).

Darstellung. 4 Grm. Chinamin werden mit 2 Grm. Weinsäure und 18 Grm. Wasser zwei Stunden auf 130° erhitzt und die noch warme Flüssigkeit bis zu bleibender Trübung mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, worauf das salzsaure Chinamidin neben saurem weinsaurem Natrium auskrystallisirt.

Eigenschaften. Das durch Natronlauge harzartig gefällte Chinamidin scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung allmählich in Blumenkohl-ähnlichen Aggregaten kleiner, weisser Nadeln ab. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Chloroform und Aether. Schmelzp. 93° (uncorrig.). Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Durch Ammoniak und kohlensaures Natrium wird das Alkaloid nur unvollständig, durch Kali- und Natronlauge aber vollständig aus seinen Salzlösungen gefällt. Das Chinamidin wirkt schwach rechtsdrehend. $(\alpha)_D = +4,5$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol ($c = 2, t = 15°$).

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen mit saffrangelber Farbe Die salzsaure Lösung färbt sich beim Erwärmen rasch dunkelbraun und giebt, dann in kaltes Wasser gegossen, eine schön rosenrothe, intensiv grün fluorescirende Lösung, die sich am Sonnenlicht bald entfärbt. Mit Goldchlorid giebt die salzsaure Lösung des Chinamidins, wie die des Chinamins, eine purpurrothe Fällung.

Salze. Salzsaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$. Farblose, derbe, an trockner Luft verwitternde Prismen, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung.

Bromwasserstoffsaures Ch., $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$. Farblose, derbe Prismen, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Oxalsaures Ch., $2(C_{19}H_{24}N_2O_2)C_2O_4H_2 + 4H_2O$, krystallisirt aus siedendem Wasser in rhombischen Blättchen.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 6H_2O$, ist ein blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald zusammenzieht und dunkelroth wird. — Bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure liefert das Chinamidin kein Apochinamin.

Apochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. Wird Chinin mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 6—10 Stunden lang auf 140—150° erhitzt, so entsteht Apochinin und Methylchlorid. HESSE (113).

Das Apochinin wird aus der verdünnten Lösung durch Ammoniak gefällt, in essigsaurer Lösung durch Thierkohle entfärbt und wieder gefällt.

Eigenschaften. Amorphe, weisse, bitter schmeckende, alkalisch reagirende Masse, leicht löslich in Aether, Chloroform und Alkohol, auch etwas in kaltem, reichlich in heissem Wasser, sowie in frisch gefälltem Zustande in Ammoniak und Alkalien. Schmelzp. 160° (uncorrig.). Die alkoholische Lösung giebt mit Chlorwasser und Ammoniak eine schwach grünlichgelbe Färbung. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Für die Lösung in 97 proc. Alkohol (c = 2, t = 15°) ist das Drehungsvermögen der wasserfreien Base $(\alpha)_D = -178,1°$, in saurer Lösung grösser.

Die Salze krystallisiren nicht. Das neutrale und das saure salzsaure Salz bleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen amorph zurück. Aus der Lösung des neutralen Salzes fällt Seignettesalz erst bei erheblichem Ueberschuss das ölige, in Wasser leicht lösliche weinsaure Salz.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein gelber flockiger, in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslicher Niederschlag.

Ein Golddoppelsalz wurde als röthlich gelbes Harz erhalten.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° nimmt das Apochinin zwei Acetylgruppen auf:

Diacetylapochinin, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. Schwach gelbliche, amorphe, spröde Masse, leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, fast unlöslich in Wasser, bitter schmeckend und schwach alkalisch reagirend. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, die alkoholische färbt sich mit Chlor und Ammoniak grün. Links drehend. $(\alpha)_D = -61,8$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol (c = 2, t = 15°). Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung zu Essigsäure und Apochinin verseift. Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag; das Golddoppelsalz ist amorph.

Wenn Apochinin mit hochconcentrirter (bei — 17° gesättigter) Salzsäure 6 Stunden lang auf 140—150° erhitzt wird, so verwandelt es sich durch Aufnahme von 3 Mol. Salzsäure in saures salzsaures Hydrochlorapochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl$, in welchem also ein Drittel der aufgenommenen Salzsäure durch Silbersalze nicht angezeigt wird. Nach dem Verdünnen mit dem halben Volumen Wasser scheidet sich diese Verbindung krystallinisch aus. In ganz entsprechender Weise werden Apocinchonin, sowie die dem Apochinin und dem Apocinchonin isomeren Apobasen bei derselben Operation verändert, Man erhält ferner dieselben Hydrochlorapobasen, wenn man die betreffenden ursprünglichen Alkaloide der gleichen Behandlung unterwirft, wobei natürlich aus Chinin und Conchinin Methylchlorid abgespalten wird. HESSE (113). Die Salze der Hydrochlorapobasen wurden zum Theil früher schon von ZORN (126) dargestellt, aber als unmittelbare Derivate des Chinins, Cinchonins u. s. w. anstatt des Apochinins, Apocinchonins u. s. w. gedeutet.

Hydrochlorapochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$ (113), wird aus der Lösung seines salzsauren Salzes in lauwarmem Wasser durch Ammoniak als voluminöser, flockiger Niederschlag gefällt, der anscheinend etwas krystallinisch werden kann. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in Alkalien. Schmelzp. 160° (uncorrig.). Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Mit Chlor und Ammoniak färbt sie sich gelb. Für die Lösung in 97 proc. Alkohol wurde $(\alpha)_D = -149,1°$ gefunden. Wasserfrei (c = 2, t = 15°). Die salzsaure Lösung wirkt viel stärker linksdrehend. Die schwefelsaure Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Das saure salzsaure Salz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl + 3H_2O$, bildet farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in mässig verdünnter Salzsäure.

Das Platindoppelsalz, $(2H_2O)$, ist ein dunkelgelber, flockiger, später krystallinischer Niederschlag.

Diacetylhydrochlorapochinin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrochlorapochinin. Es bildet beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung schöne, farblose, bei 184° (uncorrig.) schmelzende Prismen, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Seine Lösungen in verdünnten Säuren fluoresciren nicht. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es leicht unter Rückbildung von Hydrochlorapochinin verseift.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, ist ein schön gelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Apoconchinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$ (113), entsteht neben Methylchlorid aus dem Conchinin, wie das ihm isomere Apochinin aus dem Chinin. Es ist in seinem Aeussern dem Apochinin durchaus ähnlich. Die alkalisch reagirende weingeistige Lösung färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak deutlich grün. Das bei 120° entwässerte Alkaloid schmilzt bei 137° (uncorrig.). Es wirkt rechtsdrehend. Für die Lösung in 97 proc. Alkohol (c = 2, wasserfrei, t = 15°) ist $(\alpha)_D = +155{,}3$. In saurer Lösung ist die Drehung grösser.

Das salzsaure Apoconchinin krystallisirt in leicht löslichen Nadeln. Seine wässrige Lösung wird durch Jodkalium und Rhodankalium harzig gefällt.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein schön gelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

Diacetylapoconchinin, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$, entsteht aus dem Conchinin auf ganz analoge Weise, wie aus dem Chinin das Diacetylapochinin, dem es in seinem Aeussern und seinen Reactionen durchaus ähnlich ist. Es wirkt rechtsdrehend. $(\alpha)_D = +40{,}4$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol (c = 2, t = 15°). Die durch Ammoniak aus der sauren Lösung gefällte Base bildet ein farbloses Harz, welches nach dem völligen Austrocknen bei etwa 60° schmilzt.

Ihr Platindoppelsalz, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein gelber, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Hydrochlorapoconchinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$, (vgl. unter Apochinin). Sein saures salzsaures Salz kann durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure oder durch Behandeln mit siedendem Alkohol, der es ungelöst lässt, gereinigt werden. Aus der wässrigen Lösung desselben fällt Ammoniak die chlorhaltige Base in weissen Flocken. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, auch etwas in siedendem Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Chlor und Ammoniak gelb. Schmelzp. 164° (uncorrig.) $(\alpha)_D = +203{,}7$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol (c = 2, wasserfrei, t = 15°). Das Hydrochlorapoconchinin scheint nur saure Salze zu bilden.

Das saure salzsaure Salz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl$, bildet farblose, sechsseitige Blättchen, welche Dichroismus zeigen. Schwer löslich in Alkohol und in mässig verdünnter Salzsäure, ziemlich leicht in Wasser.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 4H_2O$, ist ein anfangs flockiger Niederschlag, der sich bald in glänzende, orangefarbene Krystalle verwandelt.

Diacetylhydrochlorapoconchinin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$, krystallisirt aus ätherischer Lösung in farblosen, rhombischen, bei 168° (uncorrig.) schmelzenden Blättchen, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter; sie giebt mit Chlor und Ammoniak keine Färbung.

Das Platindoppelsalz, $(3H_2O)$, ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

Apocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Isomer mit dem Cinchonin, aus welchem es neben Diapocinchonin bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 auf 140—150° gebildet wird. HESSE (113). Um es von dem Diapocinchonin zu trennen, neutralisirt man die saure Flüssigkeit nahezu mit Ammoniak, versetzt sie mit dem gleichen Volumen Alkohol, erhitzt zum Kochen und fällt durch überschüssiges Ammoniak. Das ausgeschiedene Apocinchonin wird mit Weingeist gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, bei 209° (uncorrig.) schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Chloroform. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter. Sie wirkt rechtsdrehend $(\alpha)_D = +160°$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol (c = 1, t = 15°), in saurer Lösung grösser.

Salzsaures Apocinchonin. Sehr leicht lösliche, seideglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

Schwefelsaures A., $2(C_{19}H_{22}N_2O)SO_4H_2 + 2H_2O$. Sternförmig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser.

Acetylapocinchonin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Apocinchonin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80°. Es gleicht im Aeussern dem Diacetylapochinin. Für die Lösung im 97 proc. Alkohol wurde $(\alpha)_D = +71{,}4$ gefunden (c = 2, t = 15°).

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein blassgelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

Hydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$, entsteht bei der Behandlung des Apocinchonins mit hoch concentrirter Salzsäure (vgl. Hydrochlorapochinin) neben Spuren von Diapocinchonin. Sein saures salzsaures Salz wird durch Wasserzusatz krystallinisch gefällt und kann durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt werden. Aus der Lösung des Salzes in heissem, verdünntem Alkohol wird die Base durch Ammoniak in zarten, weissen Nadeln gefällt. Schwer löslich in Aether, Chloroform und absolutem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge $(\alpha)_D = +205,4$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol bei $c = 0,5$ und $t = 15^0$. Es scheint nur saure Salze zu bilden.

Das saure salzsaure H., $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl$ (113), (Zorn's »Salzsaures Chlorcinchonid«) (126) bildet glänzende, sechsseitige, wasserfreie Prismen. leicht in reinem, wenig in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Die Krystalle werden beim Befeuchten mit Wasser undurchsichtig, mit Salzsäure befeuchtet wieder klar.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

Acetylhydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$, bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als amorpher Firniss zurück. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, wenig in Wasser. Aus seinen sauren Lösungen wird es durch Alkalien harzig gefällt. Alkoholische Kalilauge scheidet rasch Hydrochlorapocinchonin ab $(\alpha)_D = +108$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol bei $c = 2$ und $t = 15^0$. Das Platindoppelsalz, $(2H_2O)$, ist ein dunkelgelber, flockiger Niederschlag.

Hydrobromapocinchonin, $C_{19}H_{23}BrN_2O$, (Bromcinchonid) erhielt Skraup (174, 177) durch Erhitzen des Cinchonins mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure. Aus der wässrigen Lösung seines in verdünnter Bromwasserstoffsäure unlöslichen sauren bromwasserstoffsauren Salzes wird es durch Ammoniak gefällt. Es krystallisirt aus Weingeist in weissen Schüppchen. Durch Silberoxyd wird ihm das Brom entzogen, unter Bildung eines leicht löslichen, stark alkalischen, sehr zersetzlichen Körpers.

Diapocinchonin, $C_{38}H_{44}N_4O_2$, entsteht neben dem Apocinchonin beim Erhitzen von Cinchonin mit Salzsäure (spec. Gew. 1,125) auf 140—150^0 und bleibt bei der Darstellung des Apocinchonins in dessen alkoholischer Mutterlauge (113). Man neutralisirt letztere mit Salzsäure, verjagt den Alkohol, übersättigt mit Ammoniak, schüttelt mit Aether, behandelt die ätherische Lösung mit Thierkohle und lässt den Aether verdunsten. Das Diapocinchonin verdankt seine Entstehung der weiteren Einwirkung der Salzsäure auf das Apocinchonin.

Eigenschaften. Blassgelbe, nach völligem Austrocknen spröde, amorphe Masse, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch $(\alpha)_D = +20$ für die Lösung in 97 proc. Alkohol bei $c = 2$ und $t = 15^0$, für die salzsaure Lösung etwas grösser.

Salzsaures D. ist amorph, leicht löslich.

Oxalsaures D. bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als amorphe, kaum hygroskopische Masse zurück.

Das Platindoppelsalz, $C_{38}H_{44}N_4O_2 \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4 + 4H_2O$, ist ein gelber, amorpher, flockiger Niederschlag, das Golddoppelsalz ein schön gelber, ebenfalls amorpher Niederschlag.

Diacetyldiapocinchonin, $C_{38}H_{42}(C_2H_3O)_2N_4O_2$. Gelbliche, firnissartige Masse, in alkoholischer Lösung nicht oder nur in sehr geringem Grade optisch activ, in saurer wässriger Lösung schwach rechtsdrehend.

Das Platindoppelsalz, $C_{38}H_{42}(C_2H_3O)_2N_4O_2 \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4 + 4H_2O$, und das Golddoppelsalz, $C_{38}H_{42}(C_2H_3O)_2N_4O_2 \cdot 4HCl \cdot 4AuCl_3 + 2H_2O$, sind gelbe, flockige Niederschläge.

Apocinchonicin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Wenn das Apocinchonin mit dem gleichen Moleculargewicht Schwefelsäure und etwas Wasser eingetrocknet wird, so geht es bei 130—140^0 unter Braunfärbung ohne Gewichtsverlust in Apocinchonicin über (113). Dieses ist amorph, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren. Es wird aus letzteren Lösungen durch Alkalien harzartig gefällt. Anscheinend optisch inactiv; in freiem Zustande sehr unbeständig.

Das neutrale oxalsaure Salz ist amorph (Unterschied von Cinchonicin); das Platindoppelsalz, $(2H_2O)$, ist ein gelber, flockiger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Apocinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, entsteht aus Cinchonidin (und HESSE's »Homocinchonidin«) durch Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. 1,125) auf 140—150° und lässt sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol sehr leicht reinigen (113).

Eigenschaften. Glänzende Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Chloroform und kaltem Alkohol. Schmelzp. 225° (uncorrig.), linksdrehend $(\alpha)_D$ = — 129,2 für die Lösung in 97proc. Alkohol bei c = 0,8 und t = 15°, in saurer, wässriger Lösung grösser. Die Lösungen schmecken stark bitter; sie fluoresciren nicht.

Salzsaures und schwefelsaures A. sind amorph, leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein flockiger, später krystallinisch werdender Niederschlag.

Acetylapocinchonidin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$, entsteht auf gleiche Weise, wie das Acetylapocinchonin, dem es in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich ist. Linksdrehend $(\alpha)_D$ = — 61,8 für die Lösung in 97proc. Alkohol bei c = 2 und t = 15°.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein dunkelgelber, amorpher, später krystallinischer Niederschlag.

Golddoppelsalz, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

Hydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Apocinchonidin, und somit auch von Cinchonidin mit höchst concentrirter Salzsäure auf 140—150°. Zur Trennung der Base von unverändertem Apocinchonidin lässt sich die Krystallisirbarkeit ihres sauren schwefelsauren Salzes benutzen.

Das Hydrochlorapocinchonidin krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Blättchen. Schwer löslich in Aether, Chloroform und Alkohol. Schmelzp. 200° (uncorrig.). Linksdrehend.

Das saure schwefelsaure Salz bildet zarte, concentrisch gruppirte Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, das saure salzsaure Salz leicht lösliche, ziemlich hygroskopische Krystalle.

Das Platindoppelsalz, $(2H_2O)$, ist ein dunkelgelber, amorpher Niederschlag.

Acetylhydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$, krystallisirt aus ätherischer Lösung in weissen, glänzenden Prismen. Schmelzp. 150° (uncorrig.), linksdrehend. Durch alkoholische Kalilauge wird es rasch verseift.

Das Platindoppelsalz, $(2H_2O)$, ist ein dunkelgelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

β-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Nach theilweiser Ueberführung von Cinchonidin in Apocinchonidin durch Erhitzen mit Salzsäure enthält die Flüssigkeit nach HESSE (113) neben der Apobase eine als β-Cinchonidin bezeichnete Substanz, die übrigens dem Cinchonidin äusserst ähnlich ist.

Apochinamin, $C_{19}H_{22}N_2O$, bildet sich aus dem Chinamin und aus dem Conchinamin bei drei Minuten langem Kochen mit der 20fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,125, oder mit der 10fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Vol.) (199, 232). Aus der braun gewordenen Lösung wird das Apochinamin durch Ammoniak gefällt, in essigsaurer Lösung durch Thierkohle entfärbt, wieder gefällt und aus Alkohol krystallisirt.

Eigenschaften. Wasserfreie, farblose Blättchen oder flache, kurze Prismen, bei 114° (uncorrig.) schmelzend, leicht löslich in Chloroform, Aether und heissem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt nicht alkalisch und ist optisch inactiv, während die salzsaure Lösung linksdrehend wirkt.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst A. mit grünlich gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braungelb, beim Eintragen von Bleisuperoxyd oder Molybdänsäure in Dunkelgrün, dann in Braun übergeht. Concentrirte Salzsäure giebt eine gelbe, nach dem Erwärmen dunkelbraune Lösung.

Die Salze des Apochinamins krystallisiren meistens leicht. Ihre Lösungen reagiren sauer.

Salzsaures A., $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, bildet beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung körnige Krystalle, das bromwasserstoffsaure Salz hübsche Prismen.

Salpetersaures A. derbe, körnige, wasserfreie Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Ueberchlorsaures A. bildet farblose Oeltröpfchen.

Schwefelsaures A., $2(C_{19}H_{22}N_2O)SO_4H_2 + 2H_2O$, krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in dünnen, weissen Nadeln.

Oxalsaures A., $2(C_{19}H_{22}N_2O)C_2O_4H_2 + H_2O$. Körnige Krystalle, oder kurze, dicke Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich.

Weinsaures A. Farblose, sternförmig gruppirte, wasserhaltige Prismen, leicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser löslich.

Chinasaures A. wurde aus alkoholischer Lösung in hübschen, wasserhaltigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen erhalten.

Salicylsaures A. bildet eine amorphe, sehr leicht schmelzbare Masse.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein schön gelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag, das Golddoppelsalz ein flockiger, gelber, ziemlich beständiger Niederschlag.

Acetylapochinamin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Apochinamins oder des Chinamins mit Essigsäureanhydrid auf 60—80°. Gebliche, amorphe, in Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren leicht lösliche Masse, die aus den letzteren Lösungen durch Alkalien harzig gefällt, in alkoholischer Lösung leicht verseift wird. Das Platindoppelsalz ($2H_2O$) ist ein schön orangegelber, amorpher Niederschlag; das Golddoppelsalz bildet eine gelbe, flockige Fällung.

Chitenin, $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$. Oxydationsprodukt des Chinins. SKRAUP (129). Zuerst von KERNER (106) durch Behandlung des Chinins mit übermangansaurem Kalium in saurer Lösung dargestellt und als »Dihydroxylchinin« aufgefasst.

Darstellung. In eine Lösung von schwefelsaurem Chinin, die mit der zur Bildung von neutralem, schwefelsaurem Kalium nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt ist, wird allmählich unter Eiskühlung eine Lösung von soviel übermangansaurem Kalium eingetragen, dass auf 1 Mol. Chinin 4 Atome Sauerstoff zur Wirkung kommen. Das Filtrat enthält wesentlich nur Ameisensäure. Aus dem Manganniederschlag wird durch Kochen mit verdünntem Alkohol das Chitenin ausgezogen. Die Bildung des letzteren findet statt nach der Gleichung: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2O_2 = C_{19}H_{22}N_2O_4 + CH_2O_2$.

Eigenschaften. Gut ausgebildete farblose Prismen, erst bei 120° wasserfrei werdend, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, am besten in heissem, verdünntem Weingeist, aus welchem sie sich in der Kälte fast vollständig wieder abscheiden. Verdünnte Säuren, sowie verdünnte Alkalien lösen das Chitenin leicht. Die wässrige Lösung reagirt völlig neutral. Den Säuren gegenüber zeigt das Chitenin sich als eine sehr schwache Base. Seine Lösung in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure liefert zunächst Krystalle von Chitenin, dann solche von saurem Salz. Die sauren Chiteninlösungen zeigen schwache Fluorescenz; sie geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung. Metallsalze fällen aus der wässrigen Lösung des Chitenins Derivate, in welchen ein Wasserstoffatom durch Metall vertreten ist, z. B. Chiteninsilber, $C_{19}H_{21}AgN_2O_4$.

Saures schwefelsaures Chitenin, $2(C_{19}H_{22}N_2O_4) \cdot 3(SO_4H_2) + 15H_2O$, bildet sehr feine Krystallnadeln.

Das Platindoppelsalz, $C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen der Flüssigkeit schmilzt, sich auflöst und beim Erkalten in schönen, orangegelben Blättern krystallisirt.

Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. Oxydationsprodukt des Cinchonins, zuerst von CAVENTOU und WILLM (141) durch Oxydation von 17 Thl. schwefelsaurem Cinchonin in schwach saurer, kalter Lösung mit 19 Thl. übermangansaurem Kalium dargestellt. Durch Eindampfen des Filtrats und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Cinchotenins aus siedendem Wasser erhält man die Verbindung in weissen glänzenden Krystallen mit $3H_2O$. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Säuren und verdünnten Alkalien, ebenfalls leicht in einem Gemisch von 2 Vol. Chloform mit 1 Vol. 97 proc. Alkohol. In der letzteren Lösung wurde (für c = 2) das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +135,48$ gefunden (146). In schwefelsaurer Lösung ist

es weit grösser. Das Cinchotenin ist keine ausgesprochene Base. Seine Lösungen reagiren neutral. Mit salpetersaurem Silber giebt es einen weissen Niederschlag, der in der Wärme reducirt wird, mit Platinchlorid ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz (141), mit Goldchlorid in schwach erwärmter, salzsaurer Lösung ein Golddoppelsalz, $C_{18}H_{20}N_2O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, welches aus heissem Wasser in schönen, gelben, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt (265).

Die Bildung des Cinchotenins aus dem Cinchonin geschieht nach der Gleichung: $C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + CH_2O_2$ (167.)

Cinchotenicin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$. Wenn Cinchotenin mit gleichen Molekülen Schwefelsäure in Lösung gebracht, diese Lösung verdampft und der getrocknete Rückstand kurze Zeit auf 140—150° erhitzt wird, so besteht die dunkelbraune, beim Erstarren nicht mehr krystallisirende Masse wesentlich aus schwefelsaurem Cinchotenicin (265). Aus ihrer Lösung wird die Schwefelsäure durch Barytwasser, aus dem Filtrat das Baryum durch Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und eingedampft. Dunkelbraune, spröde, ganz amorphe Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, verdünnten Säuren, Ammoniak, Alkalien, unlöslich in Aether. Schmelzp. 153° (uncorrig.). Die braungelbe wässrige Lösung schmeckt bitter, reagirt neutral und wirkt schwach rechtsdrehend. Die salzsaure Lösung giebt Fällungen mit Phosphorwolframsäure, mit pikrinsaurem Kalium, Platin- und Goldchlorid.

Cinchotenidin, $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. Entsteht durch Oxydation des Cinchonidins, ganz wie das isomere Cinchotenin aus dem Cinchonin. Es ist dem Cinchotenin äusserst ähnlich, aber linksdrehend. Schmelzp. 256° (167). Seine sauren Lösungen fluoresciren nicht (215).

Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$. Diese sauerstofffreie Base entsteht aus dem Cinchoninchlorid ($C_{19}H_{21}N_2Cl$) bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge. KÖNIGS (191). Sie krystallisirt aus Ligroin in farblosen Blättchen des rhombischen Systems, die bei 123—125° schmelzen und sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Die zweifellos nahen Beziehungen des Cinchens zu den Chinolinbasen sind noch nicht vollständig aufgeklärt.

Apocinchen, $C_{18}H_{17}NO$, bildet sich aus dem Cinchen durch langes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Methylamin, welches durch die Salzsäure weiter in Ammoniak und Methychlorid zerlegt wird. Dabei wird das ziemlich schwerlösliche salzsaure Apocinchen als gelbes, krystallinisches Pulver ausgeschieden. Das daraus gewonnene Apocinchen krystallisirt gut aus heissem Alkohol, schmilzt bei 209 bis 210° und verflüchtigt sich bei vorsichtigem weiteren Erhitzen ohne Zersetzung. Es ist eine schwache Base mit dem Charakter eines Amidophenols. Sowohl in Säuren, wie in Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich.

Die Salze, die es mit Säuren bildet, werden schon durch viel Wasser zersetzt. Aus der Lösung in Alkalien wird die Base durch Kohlensäure gefällt.

Bei der Oxydation durch Chromsäuremischung liefert das Apocinchen Cinchoninsäure, neben Kohlensäure und flüchtigen Säuren der Essigsäurereihe. Durch energisches Schmelzen mit Kaliumhydroxyd geht es unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms in das nicht mehr basische Oxyapocinchen, $C_{18}H_{17}NO_2$, über, welches aus siedendem Alkohol gut krystallisirt, gegen 267° schmilzt und unzersetzt sublimirbar ist. Dasselbe löst sich kaum in verdünnten Säuren, dagegen leicht in Alkalien und wird aus dieser Lösung nicht mehr durch Kohlensäure, wohl aber durch Mineralsäuren gefällt.

Aribin, $C_{23}H_{20}N_4$. (RIETH und WÖHLER. Ann. 120 pag. 247.) Sauerstofffreies Alkaloid aus der zum Rothfärben von Wolle benutzten Rinde von *Arariba rubra* MART., einem anscheinend den Cinchonen nahe verwandten brasilianischen Baume.

Darstellung. Der mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser bereitete Auszug der Rinde wird stark eingedampft, durch Soda fast neutralisirt, durch Bleizucker von dem rothen Farbstoff und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, darauf mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Aribinlösung wird beim Schütteln mit Salzsäure salzsaures Aribin ausgeschieden, welches man durch Umkrystallisiren reinigt, durch starke Salzsäure aus wässriger Lösung fällt und durch Soda zerlegt.

Eigenschaften. Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in der Wärme krystallisirt

das Aribin wasserfrei in grossen, stark glänzenden Rhombenoctaëdern oder rhombischen Prismen, beim Verdunsten in der Kälte aber mit 8 Mol. Krystallwasser in langen, flachen, vierseitigen, meist hohlen Prismen, die an der Luft verwittern und bei 100° wasserfrei werden. Es reagirt alkalisch und schmeckt stark bitter. Bei 229° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Schon unter dem Schmelzpunkt sublimirt es in langen, sehr feinen Nadeln. Es löst sich bei 23° erst in 7762 Thln. Wasser; in der Hitze wird es reichlicher aufgenommen und krystallisirt beim Abkühlen anfangs wasserfrei, schliesslich in wasserhaltigen, federartigen Krystallen. Von Weingeist wird es leicht, von Aether und Amylalkohol weniger reichlich gelöst. Die Lösungen sind optisch inactiv.

Salze. Das Aribin ist eine starke, zweisäurige Base, welche neutrale und saure, zum Theil sehr gut krystallisirende Salze bildet.

Salzsaures A., $C_{23}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, sowie in concentrirter Salzsäure und vielen Salzlösungen. Mit Platinchlorid liefert es die Verbindung, $C_{23}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, welche in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, hellgelbe Nadeln bildet.

Schwefelsaures A., $C_{23}H_{20}N_4 \cdot SO_4H_2$ wurde aus dem salzsauren Salz durch schwefelsaures Silber dargestellt, das saure schwefelsaure Salz, $C_{23}H_{20}N_4 \cdot 2SO_4H_2$, durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure und Fällen durch überschüssige Schwefelsäure gewonnen. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Aribins fällen Chlor, Brom und Jod farblose, resp. gelbe oder braune Nadeln, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Bei längerem Erhitzen des Aribins mit Aethyljodid auf 100° entstehen gelbliche, lösliche Krystalle von jodwasserstoffsaurem Diäthylaribin, $C_{23}H_{20}N_4(C_2H_5J)_2$, aus welchem durch Silberoxyd das Diäthylaribinhydroxyd als amorphe, mit Salzsäure Krystalle bildende Masse erhalten wird.

Palicourin (PECKOLT, Arch. Pharm. (2) 127, pag. 93.) Dieses Alkaloid wurde neben der festen, sublimirbaren »Palicoureasäure« und der flüchtigen, narkotisch wirkenden »Myoctoninsäure« in *Palicourea Markgrafii* ST. HIL., einer in Brasilien wachsenden und dort angeblich als Rattengift benutzten Pflanze, aufgefunden. Es bildet seideglänzende Nadeln, liefert ein in glänzenden Tafeln krystallisirendes schwefelsaures und ein in Nadeln krystallisirendes salpetersaures Salz. Es scheint nicht giftig zu sein.

Crossopterin (HESSE, Ber. 1878, pag. 1548.) Aus der Rinde von *Crossopteryx Kotschyana* FENZL. eines abessynischen Baumes, wurde dieses Alkaloid in geringer Menge wesentlich nach der STAS'schen Abscheidungsmethode dargestellt. Es bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen oder ätherischen Lösung amorph zurück, reagirt alkalisch und giebt mit Salzsäure eine stark bitter schmeckende Lösung, welche die allgemeinen Alkaloidreactionen zeigt.

Emetin.*) Das Alkaloid der officinellen Brechwurzel (von *Cephaëlis ipecacuanha* WILLD.) und verschiedener anderer, in ihrem Vaterlande in gleicher Weise verwendeter Brechwurzeln, namentlich der Wurzeln von *Psychotria emetica* L., *Richardsonia scabra* ST. HIL. und von dem zur Familie der Violarieen gehörigen *Jonidium ipecacuanha* VENT. Die Ipecacuanhawurzel enthält es wesentlich in der Rindensubstanz. Es wurde zuerst in unreinem Zustande von PELLETIER u. MAGENDIE (1) später in reinerem von PELLETIER u. DUMAS (2) dargestellt.

Die Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Von PELLETIER u. DUMAS wurden 64,57 % C, 7,77 % H und 4,30 % N, von REICH 63,11 % C, 7,99 % H und 6,11 % N gefunden.

Nach diesen und andern Analysen sind von verschiedenen Seiten die Formeln $C_{20}H_{32}N_2O_5$(7), $C_{30}H_{44}N_2O_8$ (3), $C_{15}H_{22}NO_2$ (4), und $C_{28}H_{40}N_2O_5$ (5) aufgestellt worden.

Darstellung. Die Ipecacuanhawurzel wird durch Ausziehen mit kaltem Aether oder Petroleumäther von Fett und Farbstoffen befreit und dann mit 85 % Alkohol erschöpft. Aus dem

*) 1) PELLETIER u. MAGENDIE, Ann. chim. phys. (2) 4, pag. 172. 2) PELLETIER u. DUMAS, Ebend. 24, pag. 180. 3) LEFORT, Journ. de Pharm. (4) 9, pag. 241. 4) GLENARD, Ann. chim. phys. (5) 8, pag. 233. 5) LEFORT u. WURTZ, Ebend. 12, pag. 277. 6) MERCK, N. Trommsd. Journ. 20, 1, pag. 134. 7) REICH, Arch. Pharm. (2) 113, pag. 193. 8) PODWYSZOTZKY, Pharm. J. Trans. (3) 10, pag. 642. Arch. f. Pathol. u. Pharm. 11, pag. 231.

zum Syrup eingedampften alkoholischen Auszug fällt man durch Eisenchlorid die Gerbsäure, übersättigt das Filtrat mit trockenem kohlensaurem Natrium und zieht die Masse wiederholt mit heissem Petroleumäther aus. Nachdem dieser bis auf einen kleinen Rest abdestillirt ist, scheidet sich beim Erkalten das Emetin als weisser Niederschlag aus (8). Man erhält $\frac{3}{4}$—$1\frac{0}{0}$ vom Gewicht der Brechwurzel. Ueber andere Darstellungsmethoden vgl. 2, 4—6.

Eigenschaften. Durch sehr langsames Verdunsten seiner Lösung in Alkohol, Aether oder Petroleumäther kann das Emetin in kleinen Nadeln oder feinen Blättchen krystallisirt erhalten werden, die bei 62—65° schmelzen (8). Löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen, auch in wässrigen Alkalien, sehr wenig im Wasser (ca. 1:1000). Am Sonnenlicht färbt es sich gelb. Geschmack bitter und kratzend. Optisch inactiv. Es reagirt alkalisch und bildet meistens nicht krystallisirbare, leicht lösliche Salze, aus deren Lösung es durch Alkalien amorph gefällt wird. In kleinen Dosen wirkt es brechenerregend, in grösseren tödtlich.

Salzsaures Emetin wurde von LEFORT nur amorph, von GLENARD ($C_{15}H_{22}NO_2 \cdot HCl$?) in feinen Nadeln krystallisirt erhalten. Es bildet mit Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Doppelsalze.

Das Platindoppelsalz ist hellgelb, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Salpetersaures E. (5), ($C_{28}H_{40}N_2O_5 \cdot 2NO_3H$?), ist krystallisirbar, ziemlich schwer löslich in Wasser (ca. 1:100 bei 15°), leicht in Alkohol.

Reactionen. Die Lösungen des Emetins geben die allgemeinen Fällungsreactionen der Alkaloide. Die Empfindlichkeitsgrenzen sind von DRAGENDORFF ermittelt. (D. Gerichtl. chem. Ermittl. von Giften.) Molybdänsäurehaltige concentrirte Schwefelsäure löst das Emetin mit fast augenblicklich schön rother Farbe, die bald in Grün übergeht. Schwefelsäure allein löst mit braungrüner Farbe (DRAGENDORFF.) Mit phosphormolybdänsaurem Natrium versetzte Schwefelsäure wird durch wenig Emetin braun, dann auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure blau gefärbt (8). Die quantitative Bestimmung des Emetins in der Brechwurzel kann durch Fällung des Auszugs mit Kaliumquecksilberjodid geschehen. (DRAGENDORFF, Chem. Werthbestimmung. Petersb. 1874, pag. 36.)

Solaneae.*)

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Flüchtige Base des Tabaks, in Blättern und Samen der verschiedenen *Nicotiana*-Arten *(N. tabacum, rustica, glutinosa, macrophylla)* vorkommend. Nach PREOBRASCHENSKY (Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, pag. 705) soll ein

*) 1) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 71, pag 139. 2) POSSELT und REIMANN, Magaz. für Pharm. 24, pag. 138. 3) DAVY, Ann. 18, pag. 63. 4) LIEBIG u. GAIL, Ann. 18, pag. 66. 5) ORTIGOSA, Ann. 41, pag. 114. 6) BARRAL, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 151. 7) MELSENS, Ebend. 9, pag. 465. 8) SCHLÖSING, Ebend. 19, pag. 230. 9) BARRAL, Ebend. 20, pag. 345. 10) PRIBRAM, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 381. 11) KIRCHMANN, Arch. Pharm. 209, pag. 209. 12) LAIBLIN, Ann. 196, pag. 129. 13) VOHL u. EULENBURG, Arch. Pharm. 147, pag. 130. 14) HEUBEL, Dingl. polytechn. J. 207, pag. 343. 15) LANDOLT, Ber. 1876, pag. 909. 16) WERTHEIM, Zeitschr. Chem. 1863, pag. 397. 17) DAUBER, Ann. 74, pag. 201. 18) BÖDEKER, Ann. 73, pag. 372. 19) RAEWSKY, Ann. chim. phys. (3) 25, pag. 332. 20) VOHL, Journ. pr. Ch. (2) 2, pag. 331. 21) HUBER, Ann. 131, pag. 257. 22) CAHOURS u. ETARD, Compt. rend. 90, pag. 1315. 23) LAIBLIN, Ann. 196, pag. 129. 24) Ders., Ber. 1880, pag. 1212. 25) Ders., Ber. 1880, pag. 1996. 26) v. PLANTA u. KEKULÉ, Ann. 87, pag. 1. 27) STAHLSCHMIDT, Ann. 90, pag. 218. 28) WILL, Ann. 118, pag. 206. 29) HUBER, Ann. 141, pag. 271. 30) Ders., Ber. 1870, pag. 849. 31) WEIDEL, Ann. 165, pag. 328. 32) LAIBLIN, Ber. 1877, pag. 2136. 33) CAHOURS u. ETARD, Compt. rend. 88, pag. 999. 34) Dies., Ebend. 90, pag. 275. 35) Dies., Ebend. 92, pag. 1079. 36) WISCHNEGRADSKY, Ber. 1880, pag. 2315. 37) ANDREONI, Gazz. chim. ital. 9, pag. 169. 38) MEIN, Ann. 6, pag. 67. 39) GEIGER u. HESSE, Ann. 5, pag. 43; 6, pag. 44; 7, pag. 269, 272. 40) v. PLANTA, Ann. 74, pag. 245. 41) SOUBEIRAN, Traité de Pharm. 2, pag. 6. 42) SCHROFF, Zeitschr. d. Ges. d. Aerzte zu Wien 1852, pag. 211. 43) ERHARD, N. Jahrb. Pharm. 1866. 44) POEHL, Anwend. opt. Hülfsmittel. Dissert. Giessen 1876. 45) LADENBURG, Ber. 1880, pag. 909. 46) SCHMIDT, Ber. 1881, pag. 154. 47) KRAUT, Ann. 148, pag. 236. 48) SCHÜZ,

aus den Blättern von *Cannabis indica*, sowie aus dem daraus gewonnenen Haschisch erhaltenes flüchtiges Alkaloid mit dem Nicotin identisch sein. Ebenso ist die Identität des aus einer australischen Drogue gewonnenen »Piturins« mit dem Nicotin behauptet worden (112). In unreinem Zustande wurde das Nicotin

---

Jahresber. 1877, pag. 945. 49) WALZ, Jahrb. Pharm. 24, pag. 353. 50) LIEBIG, Ann. 6, pag. 66, 51) Ann. 7, pag. 270. 52) RICHTER, Ann. 24, pag. 212. 53) SCHMIDT, Ann. 208, pag. 201. 54) BOUCHARDAT, Repert. Pharm. (3) II., pag. 326. 55) RABOURDIN, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 381. 56) LEFORT, Journ. de Pharm. (4) 15, pag. 417. 57) PROCTER, Viertelj. Pharm. 11, pag. 121. 58) LEFORT, Ebend. 22, pag. 240. 59) TROMMSDORFF, Ann. 32, pag. 275. 60) GÜNTHER, Viertelj. Pharm. 19, pag. 598. 61) LADENBURG, Ann. 206, pag. 274. 62) HELWIG, Zeitschr. anal. Ch. 1864, pag. 43. 63) BUIGNET, Journ. de Pharm. (3) 40, pag. 252. 64) TRAPP, Russ. Zeitschr. Pharm. 2, pag. 1, 65) HINTERBERGER, Ann. 82, pag. 311. 66) GULIELMO, Zeitschr. anal. Ch. 1863, pag. 404. 67) BRUNNER, Ber. 1873, pag. 98. 68) VITALI, Zeitschr. anal. Ch. 1881, pag. 563. 69) WORMLEY, Chem. news 2, pag. 13. 70) SELMI, Gazz. chim. ital. 1876, pag. 153. 71) Ders., Ber. 1876, pag. 347. 72) MAYER, Viertelj. Pharm. 13, pag. 43. 73) GEIGER u. HESSE, Ann. 6, pag 53. 74) Dictionn. de chim. I., pag. 482. 75) CALLMANN, Journ. pr. Ch. 76, pag. 69. 76) JÖRGENSEN, Ebend. (2) 3, pag. 328. 77) LUDWIG, Arch. Pharm. 107, pag. 129. 78) PFEIFFER, Ann. 128, pag. 273. 79) KRAUT, Ann. 128, pag. 280. 80) LOSSEN, Ann. 131, pag. 43. 81) KRAUT, Ann. 133, pag. 87. 82) LOSSEN, Ann. 138, pag. 230. 83) KRAUT, Ann. 148, pag. 236. 84) LADENBURG, Ber. 1879, pag. 941. 85) MERLING, Ber. 1881, pag 1829. 86) LADENBURG, Ber. 1879, pag. 944. 87) Ders., Ber. 1881, pag. 2403. 88) Ders., Ber. 1880, pag. 252. 89) Ders., Ber. 1881, pag. 2126. 90) Ders., Ber. 1881, pag. 227. 91) Ders., Ber. 1880, pag. 2041. 92) Ders., Ber. 1879, pag. 941. 93) Ders., Ber. 1880, pag. 104. 94) BUCHHEIM, Arch. f. experim. Pathol. 1876, pag. 472. 95) GEIGER u. HESSE, Ann. 7, pag. 270. 96) LADENBURG, Ber. 1880, pag. 257. 97) KLETZINSKY, Zeitschr. Ch. 1866, pag. 127. 98) WADGYMAR, Proc. Am. Pharm. Assoc. 1867, pag. 404. 99) RENNARD, Arch. Pharm. 133, pag. 79. 100) HÖHN u. REICHARDT, Ann. 157, pag. 98. 101) THOREY, Russ. Zeitschr. Pharm. 8, pag. 265, 333. 102) MARTINDALE, Pharm. J. Trans. (3) 7, pag. 471. 103) LUDWIG, Arch. Pharm. 127, pag. 102. 104) GERRARD, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 787. 105) MERCK, N. Jahrb. Pharm. 38, pag. 203. 106) TILDEN, Pharm. J. Trans. (2) 8, pag. 127. 107) LADENBURG, Ber. 1880, pag. 1549. 108) Ders., Ber. 1881, pag. 1870. 109) MÜLLER u. RUMMEL, Chem. soc. J. 35, pag. 31. 110) GERRARD, Pharm. J. Trans. (3) 9, pag. 252. 111) LIVERSIDGE, Chem. news. 43, pag. 124. 112) PETIT, Pharm. J. Trans. (3) 9, pag. 819. 113) LÜBEKIND, Arch. Pharm. 18, pag. 75. 114) HÜBSCHMANN, Viertelj. Pharm. 8, pag. 126. 115) KRAUT, Ann. 148, pag. 236. 116) Ders., Ber. 1880, pag. 165. 117) DESFOSSES, Journ. de Pharm. 6, pag. 374. 118) Ders., Ebend. 7, pag. 414. 119) HENRY, Ebend, 18, pag. 165. 120) LEGRIP, Journ. chim. méd. (3) 8, pag. 198. 121) OTTO, Ann. 7, pag. 150; 26, pag. 232. 122) BAUP, Ann. chim. phys. 31, pag. 109. 123) WACKENRODER, Arch. Pharm. 33, pag. 59. 124) HEUMANN, Repert. Pharm. 24, pag. 125. 125) MORIN, Journ. chim. méd. 1, pag. 84. 126) PELLETIER, Journ. de Pharm. 14, pag. 256. 127) PAYEN und CHEVALIER, Journ. chim. méd. 1, pag. 517. 128) FODÉRÉ u. HECHT, Ann. 3, pag. 130. 129) KENNEDY, Pharm. J. Trans. (3) 3, pag. 606. 130) MISSAGHI, Ber. 1876, pag. 83. 131) JAGI. Arch. Pharm. 213, pag. 336. 132) BACH, Journ. pr. Ch. (2) 7, pag. 248. 133) VIETH, N. Jahrb. Pharm. 33, pag. 79. 134) HAUF, Repert. Pharm. 13, pag. 559. 135) BLANCHET, Ann. chim. phys. 53, pag. 414. 136) HENRY, Journ. de Pharm. 18, pag. 165. 137) MOITESSIER, Ann. 101, pag. 368. 138) GMELIN, Ann. 110, pag. 167. 139) DELFFS, N. Jahrb. Pharm. 11, pag. 356. 140) ZWENGER u. KIND, Ann. 118, pag. 129; 123, pag. 341. 141) HILGER und MARTIN, Ann. 195, pag. 317. 142) REULING, Ann. 30, pag. 225. 143) KROMAYER, Arch. Pharm. 116, pag. 114. 144) BAUMANN, Ebend. 34, pag. 23; 45, pag. 137. 145) KARMRODT, Ann. 81, pag. 171. 146) HAGER, Zeitschr. anal. Ch. 1872, pag. 203. 147) HELWIG, Ebend. 1864, pag. 55. 148) ZWENGER u. KIND, Ann. 109, pag. 244. 149) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 1, pag. 364, 495. 150) GEISSLER, Arch. Pharm. 207, pag. 289. 151) Dictionn. de chim. II., pag. 1544. 152) MERLING, Ber. 1882, pag. 287. 153) LADENBURG, Ber. 1882, pag. 1028.

schon 1809 von VAUQUELIN erhalten (1), rein dargestellt zuerst von POSSELT und REIMANN 1828 (2), analysirt von MELSENS (7), SCHLÖSING (8), BARRAL (9). Letzterer bestimmte auch die Dampfdichte.

Darstellung. SCHLÖSING (8) lässt den Tabak mit Wasser ausziehen, den Auszug zum Extract verdampfen, dieses mit warmem Alkohol behandeln, von der abgegossenen alkoholischen Flüssigkeit den Alkohol abdestilliren, den Rückstand zum zweiten Male in Alkohol aufnehmen und nach abermaligem Abdestilliren des Alkohols durch Kalilauge das Nicotin freimachen. Dasselbe wird dann durch Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung durch Zusatz pulverförmiger Oxalsäure eine syrupdicke Lösung des Oxalats ausgeschieden. Nach mehrmaligem Waschen mit Aether wird dies Oxalat wieder durch Kalilauge zersetzt, das freie Nicotin in Aether aufgenommen, dieser im Wasserbad abdestillirt, das rohe Nicotin einen Tag lang auf 140° erhitzt und endlich im Wasserstoffstrom rectificirt. Ueber andre Darstellungsmethoden vgl. (4—6) (10—12). SCHLÖSING (8) fand in verschiedenen Tabaksorten zwischen 8 und weniger als 2§ Nicotin (vom trocknen Tabak), WITTSTEIN in Pfälzer Tabak 1,5—2,6§ (Viertelj. Pharm. 11, pag. 351), RICCIARDI in italienischem 1,6—5,99, im Mittel gegen 4§. (Ber. 1878, pag. 1385.) Dass der Tabakrauch Nicotin enthalte, wurde schon von MELSENS und, nachdem es von VOHL und EULENBURG (13) auf Grund ausführlicher Untersuchungen bestritten worden, später wieder von HEUBEL (14) behauptet. Aus der in den Wassersäcken der Pfeiffen sich ansammelnden Flüssigkeit lässt sich Nicotin gewinnen. (Vergl. KISSLING: Dingl. Polyt. J. 244, pag. 64, 234.)

Eigenschaften. Farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von namentlich in der Wärme hervortretendem scharfem, an Tabak erinnerndem Geruch und lange anhaltendem, brennendem Geschmack. Spec. Gew. 1,0111 bei 15°. Bei Zusatz von Wasser zum Nicotin tritt Erwärmung und Contraction ein. Letztere erreicht ihr Maximum bei ungefähr 1 Thl. Wasser auf 2 Thle. Nicotin. Das Gemisch hat das spec. Gew. 1,040. (SKALWEIT. Ber. 1881, pag. 1809.) Dampfdichte des Nicotins 5,607—5,631 (BARRAL). In trocknem Zustande wird das Nicotin bei — 10° noch nicht fest. Schon unter 100° entwickelt es einen erstickenden, an der Luft Nebel bildenden Dampf, bei 150° beginnt eine langsame Destillation, aber erst bei 240—250° tritt unter theilweiser Zersetzung wirkliches Sieden ein. Im Wasserstoffstrom lässt sich das Nicotin zwischen 225 und 250° ohne Zersetzung destilliren. Der Siedepunkt wird constant bei 247° (corrig. LANDOLT). Mit Wasserdämpfen, leichter noch mit Amylalkoholdämpfen, ist das Nicotin ebenfalls unzersetzt destillirbar. Es wirkt stark linksdrehend. $(\alpha)_D = -161,55$ bei 20° (15). An feuchter Luft nimmt es leicht Wasser auf (bis zum 1¾fachen seines Gewichts). Das wasserhaltige Nicotin erstarrt in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist das Nicotin in allen Verhältnissen mischbar. Durch festes Kaliumhydroxyd wird es aus seiner wässrigen Lösung abgeschieden, auch durch Schütteln mit Aether der letzteren leicht entzogen.

Das Nicotin löst bei 100° etwa 10,5§ Schwefel. Auch Selen wird in geringer Menge, Phosphor aber nicht gelöst. An der Luft nimmt das Alkaloid Sauerstoff auf, bräunt sich dabei und wird dickflüssiger.

Seine Lösungen reagiren stark alkalisch und fällen aus den meisten Metallsalzen die Hydroxyde. Diejenigen des Zinks und des Kupfers werden von überschüssigem Nicotin gelöst. Bei Gegenwart von Kohlensäure werden auch die Carbonate der Erdalkalien aus deren Salzlösungen gefällt.

Das Nicotin ist eins der heftigst wirkenden Gifte.

Reactionen. Kalte, concentrirte Schwefelsäure färbt das Nicotin weinroth; beim Erhitzen tritt Verkohlung ein. Gasförmiges Chlor färbt blutroth oder rothbraun. Das Produkt dieser Einwirkung ist in Alkohol löslich und scheidet sich aus dieser Lösung krystallinisch ab. Mit Brom und Jod bilden sich ebenfalls krystallisirbare Produkte. Beim Erhitzen des Nicotins mit

wenig Salzsäure (spec. Gew. 1,12) entsteht eine violette Färbung, die auf Zusatz von etwas Salpetersäure in ein intensives Orange übergeht (PALM). Ein Tropfen Nicotin mit trockner Chromsäure zusammengebracht verglimmt unter Verbreitung eines Geruchs nach Tabakscamphor. (KLETZINSKY.) Für die Erkennung des Nicotins in gerichtlich-chemischen Fällen sind seine äusseren Eigenschaften zu berücksichtigen, bei denen von bekannteren Alkaloiden höchstens das Coniin mit ihm verwechselt werden kann. Für die allgemeineren Alkaloid-Reagentien hat DRAGENDORFF die Grenzen der Empfindlichkeit gegen Nicotin festgestellt; Phosphormolybdänsäure und namentlich Kaliumwismuthjodid geben in der sauren Lösung noch bei einer Verdünnung von 1:40000 eine Trübung; in neutraler Lösung wird Nicotin durch Kaliumquecksilberjodid noch bei 1:15000, durch Goldchlorid allmählich bei 1:10000, durch Platinchlorid bei 1:5000, durch Quecksilberchlorid bei 1:1000, durch Gerbsäure bei 1:500 durch eine Trübung angezeigt. Der weisslich-gelbe Platinchlorid-Niederschlag löst sich beim Erhitzen und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch mit dunkler gelber Farbe wieder aus. (Coniin giebt mit Platin- und mit Goldchlorid erst in ziemlich concentrirter Lösung eine Trübung). Kaliumcadmiumjodid fällt Nicotinsalze krystallinisch, Coniinsalze amorph. Mit Jod giebt das Nicotin beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen allmählich einen charakteristischen, braunen, anfangs amorphen Niederschlag, der sich nach einigen Stunden in lange Nadeln umwandelt (ROUSSIN.)

Salze. Das Nicotin ist eine zweisäurige Base. Seine Salze sind in Wasser und Weingeist leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar. Besser krystallisiren verschiedene schwerlösliche Doppelsalze.

Salzsaures Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, wird in langen Fasern krystallisirt erhalten, wenn man Nicotin mit trocknem Salzsäuregas behandelt und die Masse im Vacuum stehen lässt. Wasserfrei; leicht löslich in Wasser und Alkohol, zerfliesslich, leicht zersetzlich, nach Nicotin riechend. Rechtsdrehend (LAURENT).

Jodwasserstoffsaures N., $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HJ$, erhielt WERTHEIM (16) durch Behandeln seines Jodnicotins mit Phosphor. Farblose Krystallnadeln.

Schwefelsaures und salpetersaures N. sind sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar.

Phosphorsaures N. wurde in cholesterinartigen Blättern erhalten.

Oxalsaures und weinsaures N. sind krystallinische, in Wasser sehr leicht, in Alkohol mässig leicht, in Aether nicht lösliche Salze.

Essigsaures N. ist auch in Aether löslich, nicht krystallisirbar.

Nicotinquecksilberchlorid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HgCl_2$. Als krystallinischer Niederschlag erhalten aus wässriger Nicotin- und Quecksilberchloridlösung. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Weingeist (ORTIGOSA).

Eine zweite Verbindung, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3HgCl_2$, scheidet sich nach längerer Zeit in langen, farblosen, rhombischen Krystallen (17) aus, wenn eine gesättigte Quecksilberchloridlösung so lange zu einer Lösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure getröpfelt wird, wie sich der entstehende Niederschlag noch wieder löst (18).

Salzsaures Nicotin-Quecksilberchlorid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot 4HgCl_2$, erhält man durch Fällen einer kalten Lösung von salzsaurem Nicotin mit einem grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid. Es krystallisirt aus heissem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln (16).

Salzsaures Nicotin-Platinchlorid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (5), durch Fällung des salzsauren Nicotins mit Platinchlorid entstehend, ist ein in kaltem Wasser schwer löslicher, in Alkohol und Aether unlöslicher, in überschüssigem Nicotin leicht löslicher, gelber krystallinischer Niederschlag, aus warmer, verdünnter Salzsäure in schiefen rhombischen Prismen krystallisirend.

Saures salzsaures Nicotin-Platinchlorür, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 4HCl \cdot PtCl_2$, entsteht als pomeranzengelber, krystallinischer Niederschlag beim allmählichen Eintragen von Nicotin in eine kalt gehaltene Lösung von Platinchlorür in Salzsäure (19).

Salzsaures Nicotin-Platinchlorür, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_2$, scheidet sich aus der Mutterlauge des vorigen Salzes beim Verdunsten in grossen, rothen, rhombischen Säulen ab. Aus warmem Wasser krystallisirt es in gelben Blättchen (19).

Salzsaures Nicotin-Zinkchlorid (20, 23), $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2 + 4H_2O$, wird

erhalten, wenn man eine neutrale, weingeistige Lösung von Zinkchlorid mit weingeistiger Nicotinlösung und darauf bis zur Lösung des Niederschlags mit Salzsäure versetzt. Glänzende Tafeln oder Säulen, aus Weingeist leicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und absolutem Alkohol.

Die entsprechende Cadmiumverbindung (20) ist auf dieselbe Weise darstellbar und krystallisirt aus Weingeist mit $2H_2O$ in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Eine Verbindung mit Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HgCl_2 \cdot Hg(CN)_2$ (18), wird aus concentrirten Lösungen von salzsaurem Nicotin und Quecksilbercyanid erhalten. Büschelförmig vereinigte, seideglänzende Prismen, leicht löslich im Wasser und Weingeist.

Nicotin-Quecksilberjodid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HgJ_2$ (16), entsteht unter heftiger Erhitzung beim Zusammenreiben von Nicotin mit Quecksilberjodid und Ausziehen mit heissem Wasser. Farblose Blättchen.

Jodwasserstoffsaures Nicotin-Quecksilberjodid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HJ \cdot HgJ_2$ (18), scheidet sich allmählich in kleinen, gelben Prismen aus, wenn eine Lösung von jodwasserstoffsaurem Nicotin allmählich mit einer solchen von Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure versetzt wird, so lange sich der Niederschlag noch wieder löst.

Nicotin-Zinkjodid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot ZnJ_2$ (16), entsteht durch Einwirkung von granulirtem Zink auf eine wässrige Lösung von jodwasserstoffsaurem Nicotin. Harte blassgelbe Krystalle.

Verbindungen mit salpetersaurem Silber (16) bilden sich beim Zusammenbringen weingeistiger Lösungen von Nicotin und von salpetersaurem Silber, und zwar bei überschüssigem Nicotin die Verbindung $2(C_{10}H_{14}N_2)NO_3Ag$, bei überschüssigem Silbersalz die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot NO_3Ag$. Beide krystallisiren beim Verdunsten in schönen Prismen. (Krystallform s. WERTHEIM, Journ. pr. Ch. 92, pag. 357.)

Durch Einwirkung der Halogene auf Nicotin und seine Salze sind zahlreiche Derivate erhalten worden, die zum Theil als Substitutions-, zum Theil als Additionsprodukte zu betrachten sind.

Chlor wirkt sehr heftig auf Nicotin ein. Es entweicht Salzsäure und die Flüssigkeit wird blutroth. Im Sonnenlicht entfärbt sie sich nach einiger Zeit und scheidet in niedriger Temperatur lange Nadeln einer Verbindung ab, welche durch Wasser unter Bildung eines weisslichen Absatzes zersetzt werden. Durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures Nicotin erhielten GEUTHER und HOFACKER (Ann. 108, pag. 51) eine krystallisirbare, in Alkohol unlösliche, in Wasser lösliche Verbindung. Ausführlicher untersucht sind die Produkte der Einwirkung von Brom und Jod; Flüssiges oder dampfförmiges Brom erzeugt mit wasserfreiem Nicotin unter starker Erhitzung eine dunkelgefärbte, harzartige, in Alkohol lösliche Masse. Lässt man eine Lösung von Nicotin in Aether langsam in eine ätherische Bromlösung fliessen, so entsteht eine rothe, ölartige Verbindung, die nach dem Waschen mit Aether und Lösen in kaltem Alkohol nach einiger Zeit in morgenrothen, zu halbkugeligen Massen vereinigten Prismen anschiesst (21). Diese Verbindung ist nach HUBER $C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, nach CAHOURS u. ETARD (22) tetrabromirtes bromwasserstoffsaures Nicotin. Sie ist kaum in Aether, wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich. An der Luft entweicht Bromwasserstoff und die Krystalle werden hellgelb, matt und feucht.

Dibromnicotin, $C_{10}H_{14}Br_2N_2$ (21, 24). Wenn man die vorige Verbindung mit Kalilauge zusammenreibt, so entsteht eine klare, gelbliche Flüssigkeit, aus der sich bald das Dibromnicotin als eine weisse, käsige, aus warmem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Masse absetzt. Im reinen, alkalifreien Zustande ist dasselbe luftbeständig. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, nur wenig in Aether, sehr leicht in Alkohol und in Säuren. Es ist geruch- und geschmacklos, reagirt völlig neutral und fällt von Metallsalzlösungen nur die des Quecksilberchlorids und des essigsauren Bleis. Mit Platinchlorid giebt es eine in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Verbindung $2(C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot HCl)PtCl_4$.

Seine Salze krystallisiren im Allgemeinen besser, als die des Nicotins. Bei der Oxydation durch übermangansaures Kalium giebt es neben Bromkalium Nicotinsäure (25). Werden die morgenrothen Krystalle der oben beschriebenen bromreicheren Verbindung in Weingeist vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich Schwefel ab, und aus dem farblosen, sauren Filtrat krystallisirt beim Verdunsten das bromwasserstoffsaure Dibrom-

nicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot 2HBr$, in kurzen Nadeln. (Vgl. 24). Beim Erwärmen giebt es Bromwasserstoff ab und liefert das Salz, $C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot HBr$, als unkrystallisirbaren, zähen Syrup.

Nicotintetrabromid, $C_{10}H_{14}N_2Br_4$ (22), bildet sich bei Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Nicotin in concentrirter (1 : 5) wässriger Lösung als gelber, harziger, flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf 70° grossentheils löst und beim Erkalten in Nadeln von der Farbe des dichromsauren Kaliums krystallisirt. Mit 1 Mol. Bromwasserstoffsäure giebt es ein weniger intensiv roth gefärbtes Salz, welches vielleicht mit den HUBER'schen morgenrothen Krystallen identisch ist.

Das Jod wirkt in ähnlicher Weise auf Nicotin ein, wie das Brom: Aus den gemischten ätherischen Lösungen von 8 Theilen Nicotin und 3 Theilen Jod scheidet sich zuerst eine braunrothe, dickflüssige Masse ab, aus welcher allmählich lange Nadeln entstehen. Aus sehr verdünnten Lösungen erfolgt direct die langsame Ausscheidung solcher Nadeln (16). Diese von WERTHEIM als »Jodnicotin«, $(C_{10}H_{14}N_2J_3)$, beschriebene Verbindung ist nach HUBER (21) Nicotintrijodid (jodwasserstoffsaures Dijodnicotin), $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ_3$. Sie bildet lange, rubinrothe, im auffallenden Licht dunkelblau schillernde Nadeln, die bei 100° ohne Zersetzung schmelzen, aber beim Erhitzen mit Wasser Jod abgeben. Eine Verbindung mit Salzsäure (16) $(C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot HJ_3?)$ krystallisirt aus der mit Salzsäuregas behandelten weingeistigen Lösung der vorigen Substanz beim Verdunsten im Vacuum in hellrubinrothen Blättchen.

Mit den Jodiden und Bromiden der Alkoholradicale vereinigt sich das Nicotin als tertiäres Diamin direct zu den Salzen der betreffenden Ammoniumbasen (26, 27). Die Reaction findet unter heftiger Selbsterhitzung statt und ist erst zuletzt durch künstliche Erwärmung zu befördern.

Methylnicotinhydroxyd, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot (OH)_2$ (27), wird durch frisch gefälltes Silberoxyd aus seinem Jodid abgeschieden und bleibt beim Verdampfen als zähe, durchaus nicht krystallinische, stets braun gefärbte Masse zurück. Seine Lösung ist geruchlos, schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch und greift die Epidermis an, wie Kalilauge. Metallsalze werden durch sie gefällt, Thonerde durch einen Ueberschuss wieder gelöst.

Methylnicotinjodid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (CH_3J)_3$, kann durch Waschen des betreffenden Reactionsprodukts mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden. Es bildet glänzende Krystalle.

Das Chlorid ist ebenfalls krystallisirbar.

Das schwefelsaure, salpetersaure und sulfocyansaure Salz krystallisiren schwierig, während das fluorwasserstoffsaure, das oxalsaure, essigsaure und weinsaure Salz überhaupt nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Von Doppelchloriden sind dargestellt:

Methylnicotingoldchlorid, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (CH_3Cl)_2 \cdot 2AuCl_3$, als hellgelber, in Wasser und in kaltem Weingeist fast unlöslicher Niederschlag, die Platinverbindung, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$, welche sich aus heissem Wasser als gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet, und die Quecksilberverbindung, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (CH_3Cl)_2 \cdot 4HgCl_2$.

Aethylnicotinhydroxyd, $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5)_2(OH)_2$ (26), gleicht durchaus der Methylverbindung, wird schon beim Verdampfen der Lösung theilweise zersetzt.

Das Jodid, Bromid und Chlorid sind krystallisirbar, äusserst leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Das schwefelsaure, das salpetersaure und oxalsaure Salz krystallisiren nur sehr schwierig, das essigsaure gar nicht.

Das Golddoppelsalz bildet goldgelbe Nadeln, das Platindoppelsalz einen anfangs gelben, flockigen, später orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag, aus heissem Wasser in rhombischen Prismen krystallisirend. Mit Palladiumchlorür giebt Aethylnicotinchlorid keinen Niederschlag, aber aus der alkoholischen Lösung des Verdampfungsrückstandes erhält man ein Doppelsalz in grossen, braunen, rhombischen Tafeln.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5Cl)_2 \cdot 3HgCl_2$, bildet weisse, allmählich zusammenballende Flocken.

Amylnicotinhydroxyd, $C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11})_2 \cdot (OH)_2$ (27), ist den vorigen Basen ähnlich. Es scheint keine krystallisirbare Salze zu bilden. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag.

Benzoylchlorid bildet, wenn man es einer ganz wasserfreien ätherischen Lösung von Nicotin zusetzt, mit letzterem das Benzoylnicotinchlorid, $C_{10}H_{14}N_2(C_7H_5OCl)_2$, als anfangs zähe Masse, die nach einiger Zeit zu wawellitartig krystallinischen Kugeln erstarrt (28).

Mit Cyansäure-Aethyläther bildet das Nicotin einen in schönen Blättern krystallisirenden zusammengesetzten Harnstoff. (WURTZ, Ann. 80, pag. 349.)

Beim Einleiten von Cyangas in weingeistige Nicotinlösung entsteht ein braunes, nicht basisches und nicht krystallisirendes Produkt. (HOFMANN, Ann. 66, pag. 129.)

Zersetzungen des Nicotins. Mit festem Natriumhydroxyd erhitzt giebt das Nicotin Ammoniak. Beim Destilliren mit concentrirter Kalilauge, sowie beim Erhitzen mit gesättigter Barytlösung auf 170° entsteht eine noch nicht näher untersuchte flüchtige Base (5). (KRAUT, Ann. 128, pag. 280.) Beim Durchleiten von Nicotindampf durch schwach glühende Röhren wird das Alkaloid grossentheils in Wasserstoff und Pyridinbasen (Pyridin, Picolin, Collidin) zersetzt (34). In stärkerer Glühhitze entsteht von diesen Basen fast ausschliesslich ein bei 170° siedendes Collidin (35), welches bei der Oxydation durch übermangansaures Kalium Nicotinsäure liefert und danach als ein Propylpyridin aufzufassen ist.

Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Nicotin ein und verwandelt es in eine dicke, gelbe Masse, wobei keine Oxalsäure entsteht. Nach vollendeter Einwirkung geht beim Destilliren mit Alkalien eine flüchtige Base über. (ANDERSON, Ann. 75, pag. 82.)

Durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäuremischung (29, 30) oder Salpetersäure (31) oder übermangansaures Kalium (32) wird eine als »Nicotinsäure« bezeichnete Pyridincarbonsäure, $C_5H_4N \cdot CO_2H$, erhalten, welche beim Destilliren mit Kalk Pyridin liefert.

Wird Nicotin mit einem Fünftel seines Gewichts Schwefel auf 140° und schliesslich auf 160—170° erhitzt, so entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, und aus der zuletzt chromgrün gewordenen flüssigen Masse scheiden sich in der Kälte allmählich derbe, schwefelgelbe Prismen aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem umkrystallisirt werden können. Sie schmelzen bei 155° und besitzen die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4S$. Mit Salzsäure bilden sie ein lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4S \cdot 2HCl$. CAHOURS und ETARD betrachten die Verbindung als ein Thiotetrapyridin (33). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert sie Nicotinsäure, bei der Destillation mit Kupferpulver eine als Isodipyridin bezeichnete flüssige Base $C_{10}H_{10}N_2$. Letztere Base wird auch bei gelinder Oxydation des Nicotins mittelst Ferridcyankalium erhalten (34).

Wenn Nicotin mit Selen in lebhaftem Sieden erhalten wird, so lange sich ein weisses, Selen und Ammoniak enthaltendes Sublimat bildet, so destillirt aus dem Reactionsprodukt nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdämpfen ausser jenem Isodipyridin wesentlich ein bei 205° siedendes Hydrocollidin, $C_8H_{13}N$ (35).

Constitution des Nicotins. Die Bildung einer Pyridincarbonsäure durch Oxydation des Nicotins lässt eine nahe Beziehung des letzteren zum Pyridin erkennen, doch ist es noch nicht möglich, aus den verschiedenen beobachteten Umsetzungen des Nicotins eine bestimmte Structurformel für dasselbe abzuleiten. Eine Formel, welche die Beziehung zum Pyridin hervortreten lässt, ist von WISCHNEGRADSKY (36) aufgestellt worden. Jedenfalls spricht die von CAHOURS und ETARD beobachtete Entstehung eines Isodipyridins aus dem Nicotin dafür, dass letzteres als ein hydrirtes Dipyridin aufzufassen ist.

Dass durch Erhitzen mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure keine Alkylgruppen aus dem Nicotin abgespalten werden, ist wiederholt festgestellt worden (23, 37).

Piturin, C_6H_8N(?) (111), flüchtiges Alkaloid aus den Blättern und Zweigen des Pituriebaumes (*Duboisia Hopwoodii*, einer südaustralischen Solanee). Von STAIGER entdeckt (109), von GERRARD (110) und besonders von LIVERSIDGE (111) näher untersucht. Allem Anschein nach ist damit das flüchtige Alkaloid identisch, welches MÜLLER und RUMMEL (109) aus den Blättern und Zweigen der *Duboisia myoporides* gewannen und als »Duboisin« bezeichneten. In der letzteren Pflanze würde es demnach neben dem krystallisirbaren »Duboisin« enthalten sein, welches LADENBURG als Hyoscyamin erkannte.

Darstellung. Der mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereitete Auszug der betreffenden Pflanzentheile wird concentrirt und mit Natronlauge destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit Salzsäure, dampft auf ein kleines Volumen ab, versetzt mit überschüssiger Natronlauge, schüttelt mit Aether aus, destillirt im Wasserstoffstrom zunächst den Aether und schliesslich in hoher Temperatur das Piturin (111).

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether, an der Luft sich bräunend, in frischem Zustande dem Nicotin ähnlich, nach längerer Aufbewahrung mehr nach Pyridin riechend. Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, mit Salzsäuredampf Nebel bildend. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Geschmack scharf, stechend. Siedep. 243°.

Die Fällungsreactionen entsprechen denen des Nicotins. Mit concentrirter Schwefelsäure und etwas dichromsaurem Kalium färbt sich das Piturin zunächst rothgelb, dann dunkelbraun, zuletzt grün.

Von den Salzen wird das salzsaure (109) und das oxalsaure (111) als krystallisirbar, ersteres als sehr zerfliesslich, beschrieben. Es wird von LIVERSIDGE eigens hervorgehoben, dass ein nicht flüchtiges Alkaloid in der *Duboisia Hopwoodii* nicht vorkomme. Erwähnenswerth scheint übrigens, dass der Siedepunkt des Piturins mit demjenigen des Pseudotropins (Spaltungsprodukt des Hyoscins) übereinstimmt. PETIT (112) hält das Piturin für identisch mit Nicotin.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Giftiges Alkaloid der Tollkirsche (*Atropa belladonna* L.) und des Stechapfels (*Datura stramonium* L.) Es kommt in allen Theilen dieser beiden Pflanzen vor und wird in beiden begleitet von Hyoscyamin. Auch in der *Atropa belladonna var. lutea* (48), sowie in den Samen von *Datura arborea* L. (49) ist es enthalten.

Das Atropin wurde zuerst 1831 von MEIN (38) aus der Belladonnawurzel dargestellt, dann 1833, unabhängig von MEIN's erst später veröffentlichter Untersuchung von GEIGER und HESSE (39) in dem Kraut der *Atropa belladonna* entdeckt. Noch im selben Jahre isolirten Letztere aus der *Datura stramonium* die von ihnen als Daturin bezeichnete Base. (Ann. 7, pag. 272.) PLANTA (40) fand 1850, dass diese mit Atropin identisch sei. Die Unterschiede, welche immerhin zwischen Daturin und Atropin vielfach bemerkt wurden (41—44) erklären sich, nachdem LADENBURG (45) das Vorkommen des mit dem Atropin isomeren Hyoscyamins in *Atropa* und *Datura* nachgewiesen hat, durch die geringere oder grössere Menge dieses Hyoscyamins, mit der die verglichenen Alkaloide verunreinigt waren. Von dem »Daturin« macht mitunter (45), aber nicht immer (46) das Hyoscyamin den vorwiegenden Gemengtheil aus.

In käuflichem Atropin kommt nach KRAUT (47) zuweilen noch eine Base $C_{18}H_{25}NO_4$ vor. Sie bleibt bei der Behandlung mit siedendem Barytwasser in Form von Oeltropfen zurück, die beim Erkalten harzartig erstarren.

Das Atropin wurde zuerst von LIEBIG (50) analysirt. Nach späteren Analysen (51) stellte LIEBIG die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ auf, welche von PLANTA (40), sowie durch die neueren Untersuchungen von KRAUT, LOSSEN, LADENBURG bestätigt wurde.

Darstellung. Als Material für die Darstellung des Atropins dient die Wurzel (38, 52, 53) oder das Kraut (39, 54—57) von *Atropa belladonna*, oder die Samen von *Datura stramonium*

(39, 53). Die getrocknete und gepulverte Belladonnawurzel wird mit Weingeist ausgezogen, der filtrirte Auszug mit etwas Kalkhydrat versetzt, nach 24 Stunden wieder filtrirt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, die vom schwefelsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit durch Destillation und schliesslich durch Verdunsten in sehr gelinder Wärme eingeengt. Man fügt dann soviel kohlensaures Kalium hinzu, dass eine schmutzige Trübung entsteht, trennt nach einigen Stunden die Flüssigkeit von dem harzigen Niederschlag und bewirkt durch weiteren Zusatz von kohlensaurem Kalium die Ausscheidung des Atropins. Das zuerst gallertartige, später krystallinisch werdende rohe Alkaloid wird abgepresst, getrocknet, zerrieben, mit wenig Wasser gewaschen und wiederholt ausgepresst (38). Die Bereitung des rohen Atropins aus anderem Material kann in wesentlich derselben Weise geschehen. Die schliessliche Reinigung bewirkt man durch fractionirte Fällung der concentrirten Lösung der schwefelsauren Salze mit kohlensaurem Kalium, Lösen der reineren Fractionen in Alkohol, Zusatz von Wasser bis fast zur bleibenden Trübung und Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird auf dieselbe Weise umkrystallisirt, bis sie glänzende, spiessige Krystalle vom Schmelzpunkt des reinen Atropins bildet (53). LADENBURG (61) reinigt das Atropin vom Hyoscyamin durch Umkrystallisiren aus 50 proc. Weingeist. Zur Isolirung beider Alkaloide benutzt er die fractionirte Krystallisation ihrer Golddoppelsalze aus wässriger Lösung, wobei sich die Hyoscyaminverbindung zuerst ausscheidet.

Der Gehalt an Atropin in den betreffenden Pflanzentheilen ist ein sehr wechselnder; bei dem Kraut und der Wurzel von *Atropa belladonna* hängt er wesentlich von der Wachsthumsperiode der Pflanze ab. LEFORT (58) fand, dass die im August gesammelten Belladonnablätter (getrocknet) in 1000 Thln. 4,43—4,82 Thle., die im Mai gesammelten 3,92—4,21 Thle., die zwei bis dreijährige Wurzel 4,718—4,886 Thle., die sieben- bis achtjährige Wurzel 2,541—3,128 Thle. Atropin enthielt. MEIN erhielt aus 1000 Thln. getrockneter Belladonnawurzel etwa 3,3 Thle. Atropin (38). Aus 1000 Thln. Stechapfelsamen gewann TROMMSDORFF (59) nur 0,02—0,2 Thle. »Daturin«, SCHMIDT (53) hingegen 0,52—3,68 Thle. weisslichgelbes Rohatropin, welches 50—70 § reines Atropin lieferte. GÜNTHER (60) gab ein Verfahren an zur angenäherten Bestimmung des Atropins in den betreffenden Pflanzentheilen. Das mit angesäuertem Wasser bereitete Extract derselben wird mit Alkohol ausgezogen, der Verdampfungsrückstand dieses Auszugs durch Schütteln mit Petroleumäther gereinigt, die dann ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform verdunsten gelassen. Je 1000 Thle. der folgenden frischen Pflanzentheile von *Atropa belladonna* lieferten nach diesem Verfahren: Blätter 2,0, Stengel 0,4, unreife Früchte 1,9, reife Früchte 2,1, Samen 3,3, Wurzel 0,6 Thle., von denjenigen der *Datura stramonium*: Blätter 0,7, Stengel 0,2, Samen 2,5, Wurzel 0,2 Thle. Alkaloid.

Eigenschaften. Das reine Atropin scheidet sich aus verdünntem Weingeist in mehrere Millimeter langen, glänzenden, spiessigen Krystallen, aus weniger verdünntem, in derberen Krystallen aus, die meistens aus zusammengewachsenen Prismen bestehen. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Toluol, viel weniger in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser (nach GEIGER in 500, nach PLANTA in 300 Thln.) erheblich reichlicher in heissem Wasser.

Die wässrige Lösung schmeckt unangenehm bitter und reagirt deutlich alkalisch. Schmelzp. 114° (LADENBURG 61). Vorsichtig weiter erhitzt verflüchtigt sich das Atropin grösstentheils unverändert und sublimirt in zunächst öligen Tröpfchen, die mit Wasser betupft allmählich Nadeln, mit Salzsäure nach längerer Zeit schöne Octaëder liefern (62). Die Lösungen des käuflichen Atropins pflegen schwach linksdrehend zu wirken (63, 61, 53). Das ganz reine Alkaloid ist anscheinend optisch völlig inactiv (45, 61).

Reactionen. Das Atropin wird aus den concentrirteren Lösungen seiner Salze durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, sowie durch Ammoniak theilweise gefällt, von einem Ueberschuss der Fällungsmittel wieder gelöst. Kohlensaures Ammoniak und zweifach kohlensaure Alkalien fällen nicht. Die Lösungen des Atropins und seiner Salze geben mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln für Alkaloide, wie Jod-Jodkaliumlösung, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid u. s. w. zum Theil noch bei grosser Verdünnung Niederschläge,

die indess im Allgemeinen wenig charakteristisch sind (53, 69). (DRAGENDORFF, Ger. chem. Erm. v. Giften: 1876, pag. 196.) Der gelbe Phosphormolybdänsäureniederschlag löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe (64). Pikrinsäure giebt in saurer Atropinlösung einen schön krystallinischen Niederschlag, der aber schon bei einer Verdünnung von 1:500 nicht mehr auftritt. Gerbsäure fällt verdünnte Lösungen nur, wenn sie ganz neutral sind. Wenn grössere Mengen Atropin vorliegen, so kann zur Charakterisirung der Base das auf Zusatz von Goldchlorid zu ihrer salzsauren Lösung sich zunächst ausscheidende Golddoppelsalz dienen, welches nach dem Erstarren und Umkrystallisiren bei 135—137° schmilzt. (61). Beim Einleiten von Dicyan in eine concentrirte alkoholische Lösung von Atropin nimmt diese eine charakteristische blutrothe Färbung an (65). Wird Atropin mit Schwefelsäure bis zu beginnender Bräunung erwärmt, so macht sich ein besonders auf Zusatz einiger Tropfen Wasser hervortretender, eigenthümlich blumenartiger Geruch bemerkbar, an welchem man noch weniger als 2 Mgrm. Atropin soll erkennen können (66). Deutlicher noch tritt ein derartiger Geruch hervor, wenn das Atropin auf einigen Krystallen von Chromsäure liegend bis zur Reduction der letzteren erwärmt wird (67). Lässt man Atropin mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad eintrocknen und betupft den erkalteten Rückstand mit alkoholischer Kalilauge, so tritt sofort eine charakteristische violette Färbung auf, die bald in ein schönes Roth übergeht (68). (Noch $\frac{1}{1000}$ Mgrm. schwefelsaures Atropin soll durch diese Reaction angezeigt werden.) Von besonderer Wichtigkeit ist der physiologische Nachweis des Atropins. Das Alkaloid hat die Eigenschaft, bei äusserlicher Application die Pupille des Säugethierauges constant zu erweitern. Diese mydriatische Wirkung, welche von den natürlichen Alkaloiden nur noch das Hyoscyamin und das Hyoscin besitzen, kann noch durch einen Tropfen einer im Verhältniss 1 : 130000 hergestellten Atropinlösung hervorgerufen werden. Für die Reinigung des Atropins und die Trennung von vielen anderen Alkaloiden kann bei der gerichtlich chemischen Nachweisung der Umstand benutzt werden, dass das Atropin von Petroleumäther auch aus alkalischer Lösung nicht aufgenommen wird.

Die Anwendung von ätzenden Alkalien, von Calcium- und Baryumhydroxyd, sowie von concentrirten Säuren ist wegen der zersetzenden Einwirkung derselben auf das Atropin bei den zur Abscheidung des letzteren dienenden Operationen zu vermeiden. Ammoniak wirkt nicht verändernd ein. Ueber Methoden der Abscheiduug vergl. DRAGENDORFF, Ger. chem. Erm. von Giften und SELMI (70). In Berührung mit verwesenden Leichentheilen wird das Atropin ziemlich schnell zersetzt (71), für die quantitative Bestimmung des Atropins hat MEYER (72) ein volumetrisches Verfahren angegeben, welches sich auf die Fällbarkeit des Alkaloids durch Kaliumquecksilberjodid gründet.

Salze. Die Atropinsalze sind meistens nicht, oder nur schwierig krystallisirbar.

Salzsaures A. (73, 40). Die Lösung trocknet zu einer amorphen, firnissartigen Masse ein, an der nur GEIGER u. HESSE beobachteten, dass sie in der Wärme nach längerer Zeit krystallinisch wurde.

Salpetersaures A. (73). Gummiartige, an der Luft feucht werdende Masse.

Schwefelsaures A., $2(C_{17}H_{23}NO_3)SO_4H_2$ (73, 40). Dieses von PLANTA nur amorph erhaltene Salz scheidet sich in Nadeln aus, wenn man ein Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 10 Thln. absolutem Alkohol in eine Auflösung von 10 Thln. Atropin in trockenem Aether eintröpfelt. (MAITRE 74.) Es findet Anwendung in der Augenheilkunde.

Essigsaures A., $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_2H_4O_2$ (73). Perlmutterglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, die beim Austrocknen in der Wärme etwas Essigsäure verlieren.

Baldriansaures A., $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_5H_{10}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (75), wird durch Sättigen einer kalten ätherischen Baldriansäurelösung mit Atropin in farblosen Krusten wohlausgebildeter Krystalle erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind, bei 32° schmelzen und sich am Licht gelb färben.

Weinsaures A. (73.) Amorphe, hygroskopische Masse.

Doppelsalze. Salzsaures Atropin-Quecksilberchlorid (40, 65) entsteht nur aus concentrirten Lösungen als pflasterartig zusammenballender Niederschlag.

Salzsaures Atropin-Platinchlorid (38, 40) wird durch Fällung als gelber harzartig zusammenballender Niederschlag erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten, verdünnten Lösung von salzsaurem Atropin scheidet es sich in wohlausgebildeten,

durchsichtigen, monoklinen Krystallen aus, von der Zusammensetzung $2(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ (53).

Golddoppelsalz, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (38, 40, 61). Zunächst meistens ölige, bald erstarrende und allmählich krystallinisch werdende Fällung, nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem, heissem Wasser kleine, zu Warzen vereinigte Krystalle, nach dem Trocknen ein glanzloses, bei 135—137° schmelzendes Pulver bildend.

Atropintrijodid, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HJ_3$ (76), scheidet sich aus einer mit Jodkalium versetzten salzsauren Lösung von Atropin an der Luft allmählich in braunen, diamantglänzenden rhombischen Prismen ab.

Atropinpentajodid, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HJ_5$ (76), entsteht durch Fällung von salzsaurem Atropin mit Jod-Jodkaliumlösung und krystallisirt aus heissem Weingeist in schönen, bläulich grünen, metallglänzenden Nadeln oder Blättern.

Aethylatropin (82). Beim Erhitzen einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Atropin mit Aethyljodid im Wasserbad wird bald ein krystallinischer Niederschlag von

Aethylatropinjodid, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_2H_5J$, ausgeschieden. Die Lösung der daraus durch Silberoxyd gewonnenen freien Ammoniumbase trocknet zu einem stark alkalischen, nicht krystallisirbaren Syrup ein.

Durch Behandeln des Jodids mit Silberchlorid wurde das Aethylatropinchlorid dargestellt, welches mit Platinchlorid die aus siedendem Wasser in orangefarbenen Blättchen krystallisirende Verbindung $2(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_2H_5Cl)PtCl_4$ liefert.

Bei weiterem Erhitzen der freien Ammoniumbase mit Aethyljodid entsteht anscheinend neben Tropasäure jodwasserstoffsaures Aethyltropin.

Zersetzungen. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, färbt sich das Atropin allmählich gelb und wird amorph. Auch durch längere Einwirkung von Alkalien und selbst von Blutkohle wird es verändert.

Beim Erhitzen von Atropin mit Chromsäurelösung entsteht Benzaldehyd und Benzoesäure (77, 78). Auch beim Verbrennen des Atropins an der Luft tritt der Geruch nach Benzoesäure auf.

Für die Erkennung der chemischen Constitution des Atropins ist namentlich die Untersuchung der Spaltungsprodukte förderlich gewesen, welche durch Erhitzen des Alkaloids mit Säuren und Alkalien erhalten werden (78—83). Bei mehrstündigem Erhitzen des Atropins mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (82), sowie bei sehr anhaltendem Erwärmen desselben mit Barytwasser auf 58° (83) spaltet sich das Atropin wesentlich nach der Gleichung $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$ in Tropasäure und Tropin, Bei intensiverer Einwirkung der genannten Agentien entstehen aus der Tropasäure durch Wasserabspaltung zwei Säuren von der Formel $C_9H_8O_2$, die Atropasäure und die Isatropasäure, von denen die erstere (79) vorwiegend bei Anwendung von Barytwasser, die letztere (82) bei Anwendung von Salzsäure sich bildet. Bei der Spaltung durch siedende Natronlauge werden wesentlich dieselben Spaltungsprodukte erhalten.

Tropin, $C_8H_{15}NO (= C_7H_{11} \cdot OH \cdot NCH_3)$ (89). Von KRAUT (79) entdecktes, von ihm und von LOSSEN (80) untersuchtes basisches Spaltungsprodukt des Atropins, sowie des Hyoscyamins (61).

Aus der durch Erhitzen von Atropin mit Salzsäure erhaltenen Lösung des salzsauren Tropins, aus der sich die gleichzeitig entstandenen Säuren grösstentheils als halbflüssige Schicht abgeschieden haben, entfernt man den Rest der Tropasäure durch Ausschütteln mit Aether, dampft ein, zerlegt das salzsaure Salz durch Silberoxyd und lässt das durch Schwefelwasserstoff entsilberte Filtrat über Schwefelsäure verdunsten. Oder man zerlegt das salzsaure Salz durch Kalilauge schüttelt mit Aether aus und rectificirt den Aetherrückstand.

Aus den Produkten der Einwirkung von Barythydrat auf Atropin erhält man das salzsaure Tropin, indem man mit Kohlensäure behandelt und das gelöst bleibende atropasaure Tropin mit Salzsäure und Aether schüttelt, wobei letzterer die Atropasäure aufnimmt, während die wässrige Schicht das salzsaure Tropin enthält.

Ferner kann das Tropin aus den Abfällen von der Atropinbereitung gewonnen werden (94, 53). Es entsteht zweifellos bei den Darstellungs-Operationen aus dem Atropin, doch ist nicht ausgeschlossen, dass etwas Tropin das letztere auch schon in den betreffenden Pflanzen begleiten mag.

Das Tropin bildet beim Erstarren eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende Masse, aus wasserfreiem Aether über Schwefelsäure krystallisirt, farblose Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Im Wasserstoffstrom oder im luftverdünnten Raum lässt es sich ganz ohne Zersetzung destilliren. Schmelzp. 61,2° (81), Siedep. 229° (84). Nur in der Wärme zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. Es zieht aus der Luft rasch Wasser an, wobei sich der Schmelzpunkt wesentlich erniedrigt (61). Nach dem Verdunsten seiner Lösungen, sowie nach dem Schmelzen bleibt es längere Zeit ölig. Es reagirt stark alkalisch, fällt Metallsalze, zieht aber aus der Luft keine Kohlensäure an.

Salzsaures Tropin (81). Leicht lösliche Krystalle.

Das Platindoppelsalz, $2(C_8H_{15}NO \cdot HCl)PtCl_4$ (80, 81, 61), krystallisirt in orangefarbenen Nadeln oder derben Prismen des monoklinen Systems, die in Wasser ziemlich leicht, aber nicht in Weingeist löslich sind.

Das Golddoppelsalz bildet einen gelben, in siedendem Wasser unter Schmelzung löslichen und daraus krystallisirenden Niederschlag. Das salzsaure Tropin bildet auch mit Quecksilberchlorid, sowie das jodwasserstoffsaure mit Quecksilberjodid ein krystallisirbares Doppelsalz (81).

Pikrinsaures Tropin, $C_8H_{15}NO \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$ (81), ist ein gelber, aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirender Niederschlag.

Tropasaures Tropin (84) bildet sehr leicht lösliche, farblose Krystalle.

Durch sein Verhalten gegen Alkyljodide und salpetrige Säure wird das Tropin als tertiäre Monaminbase charakterisirt:

Methyltropinjodid, $C_8H_{15}NO \cdot CH_3J$ (85, 89), entsteht unter heftiger Reaction aus Tropin und Methyljodid. Es krystallisirt aus mässig verdünntem Weingeist in kleinen, glänzenden, luftbeständigen Würfeln. Das durch Silberchlorid daraus gewonnene Methyltropinchlorid liefert das aus heissem Wasser in orangegelben Prismen krystallisirende Platindoppelsalz, $2(C_8H_{15}NO \cdot CH_3Cl) \cdot PtCl_4$.

Methyltropinhydroxyd liefert bei der Destillation α-Methyltropin, $C_8H_{14}(CH_3)NO$ (85, 89), als eine bei 243° siedende, fast geruchlose, in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit. Mit Methyljodid vereinigt letzteres sich zu Dimethyltropinjodid, $C_8H_{14}(CH_3)NO \cdot CH_3J$, welches farblose, zerfliessliche Nadeln bildet. Das durch Silberchlorid daraus gewonnene Chlorid giebt ein aus heissem, verdünntem Weingeist in orangegelben Krystallen anschiessendes Platindoppelsalz. Bei der Zerlegung durch Alkalien liefert das Dimethyltropinjodid wesentlich Tropiliden (C_7H_8).

Aus dem Dimethyltropinhydroxyd entstehen bei der Destillation wesentlich Trimethylamin, Tropiliden und Tropilen ($C_7H_{10}O$) (89).

Isomer mit dem α-Methyltropin ist das β-Methyltropin, $C_9H_{17}NO$ (89), welches durch Addition von Dimethylamin zu Tropilen entsteht, eine bei 198—205°, anscheinend unter theilweiser Rückbildung von Tropilen siedende Flüssigkeit, die auch durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure wieder in Tropilen und Dimethylamin gespalten wird. Eine anscheinend ebenfalls mit dem Methyltropin isomere Base erhielt MERLING (152), in kleiner Menge bei der Destillation von Dimethyltropinhydroxyd. Sie unterscheidet sich von dem α-Methyltropin durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, von dem β-Methyltropin durch die Schwerlöslichkeit ihres Platindoppelsalzes.

Aethyltropinjodid, $C_8H_{15}NO \cdot C_2H_5J$ (81), liefert mit Silberoxyd das Aethyltropinhydroxyd, welches als braune, amorphe, in Aether unlösliche Masse erhalten wurde, die durch weiteres Erhitzen mit Aethyljodid keine Veränderung erlitt.

Das Platindoppelsalz, $2(C_8H_{15}NO\cdot C_2H_5Cl)PtCl_4$, ist ein hellgelbes, durch Alkohol fällbares Krystallpulver. —

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 140° erhitzt, liefert das Tropin wesentlich Hydrotropinjodid, $C_8H_{17}NJ_2$, welches aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirt (90). Dasselbe tauscht bei der Behandlung mit Silberchlorid nur ein Atom Jod gegen Chlor aus. Das so entstehende Chlorojodid giebt mit Platin- und Goldchlorid schön krystallisirende, schwer lösliche Doppelsalze. Durch Zerlegung mit Silberoxyd wird aus dem Hydrotropinjodid eine als Metatropin ($C_8H_{15}NO$?), bezeichnete, bei 238° unzersetzt siedende, bei — 30° noch nicht erstarrende Base erhalten.

Bei der Oxydation des Tropins mit nicht überschüssigem, übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung entsteht unter Abspaltung von einem Atom Kohlenstoff das Tropigenin, $C_7H_{13}NO$ (152). Diese secundäre Base lässt sich aus ihren Salzlösungen nach Zusatz von Alkalien weder durch Destillation, noch durch Ausschütteln mit Chloroform oder Aether gewinnen. Wird aber die salzsaure Lösung derselben mit der berechneten Menge Silberoxyd digerirt, so erhält man ein stark alkalisches Filtrat, aus welchem durch Abdestilliren im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck das Wasser entfernt werden kann, worauf aus dem Rückstand im Vacuum schon bei 100° das Tropigenin allmählich in farblosen, harten, bei 161° schmelzenden Nadeln sublimirt. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger in Aether, an der Luft rasch Kohlensäure anziehend.

Salzsaures, jodwasserstoffsaures und kohlensaures Tropigenin sind krystallisirbar.

Das Platindoppelsalz, $2(C_7H_{13}NO\cdot HCl)PtCl_4$, wird beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung über Schwefelsäure gewöhnlich in grossen, dunkel orangefarbenen, wasserfreien in Weingeist unlöslichen Tafeln ausgeschieden.

Das Golddoppelsalz krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in goldgelben Blättern oder Körnern, leicht löslich in Weingeist, schwer in kaltem Wasser.

Eine Nitrosoverbindung des Tropigenins wurde durch Zerlegung seines salzsauren Salzes mit salpetrigsaurem Silber und Verdampfen des Filtrats als farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystallmasse erhalten. Mit Methyljodid und Alkohol gekocht liefert das Tropigenin Methyltropinjodid (152).

Bei der Destillation von Tropin mit Baryum- oder Calciumhydroxyd, oder über schwach glühenden Natronkalk entsteht neben einer geringen Menge von Tropiliden (s. u.) Methylamin (81).

Wird das Tropin mit rauchender Salzsäure, zweckmässig unter Zusatz von Eisessig, auf etwa 180° erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Wasser in eine sauerstofffreie tertiäre Base, das Tropidin über.

Tropidin, $C_8H_{13}N$ (86), erhält man daher auch beim Erhitzen von Atropin mit Salzsäure und Eisessig auf 180°. Es kann nach dem Uebersättigen mit Kali durch Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren des Aethers durch fractionirte Destillation gereinigt werden. Auch durch Erhitzen von Tropin mit Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, auf 220° (88), am besten aber mit concentrirter Schwefelsäure auf 165° (89), wird Tropidin erhalten. Es ist eine ölige Flüssigkeit von betäubendem Geruch, der dem des Coniins sehr ähnlich ist. Spec. Gew. 0·9665 bei 0°. Siedep. 162—163° (86). Leicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser (87).

Das salzsaure Tropidin-Platinchlorid, $2(C_8H_{13}N\cdot HCl)PtCl_4$ (86, 88), ist dimorph, bildet schöne Krystalle des rhombischen oder des monoklinen Systems.

Das Golddoppelsalz, $C_8H_{13}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$ (86), scheidet sich ebenfalls aus heissem Wasser in schönen Krystallen aus.

Beim Erwärmen mit überschüssigem Aethyljodid bildet das Tropidin Aethyltropidinjodid. Die Lösung des daraus durch Silberchlorid gewonnenen Chlorids giebt mit Goldchlorid das aus heissem Wasser in hübschen, gelben Prismen krystallisirende Doppelsalz, $C_8H_{13}N\cdot C_2H_5Cl\cdot AuCl_3$ (86). Das entsprechende Platindoppelsalz krystallisirt in leicht löslichen, kleinen Octaëdern (86).

Methyltropidinjodid krystallisirt sehr gut (89). Es liefert bei der Zerlegung durch Alkalien wesentlich Dimethylamin und Tropilen: $C_8H_{13}N\cdot CH_3J + KOH = KJ + C_7H_{10}O + (CH_3)_2NH$. —

Tropilen, $C_7H_{10}O$ (89). In Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Aceton und Bittermandelöl erinnert. Siedep. 181—182°. Spec. Gew. 1,01 bei 0°. Bei vorsichtig geleiteter Oxydation des Tropilens mittelst erwärmter concentrirter Salpetersäure entsteht eine Adipinsäure ($C_6H_{10}O_4$) (153). —

Tropiliden, C_7H_8 (89). Dieser Kohlenwasserstoff befindet sich unter den Produkten der Destillation von Tropin mit Natronkalk. Er entsteht neben Tropilen und Trimethylamin bei der Destillation des Dimethyltropinhydroxyds, und in reichlicher Menge bei der Zerlegung des Dimethyltropinjodids mit Alkalien. Siedep. 113—115°. Spec. Gew. 0,91 bei 0°. Der Geruch erinnert an Toluol. Brom bildet ein Additionsprodukt.

Wird trockenes bromwasserstoffsaures Tropidin mit Brom auf 170—180° erhitzt, so entsteht Bromwasserstoff, Aethylenbromid und das bei 110° schmelzende Dibrompyridin ($C_5H_3Br_2N$) (153). Das Tropidin erscheint danach als ein Wasserstoffadditionsprodukt und gleichzeitig Aethylenderivat eines Methylpyridins, d. h. als $C_5H_6(C_2H_4)NCH_3$, und für das Tropin selbst gelang man zur Formel $C_5H_7(C_2H_4\cdot OH)NCH_3$.

Synthese des Atropins. LADENBURG ist es gelungen, nicht nur eins von den beiden Spaltungsprodukten des Atropins, die Tropasäure, synthetisch darzustellen (91), sondern auch aus dieser Säure und dem Tropin das Atropin wieder aufzubauen (92), für eine vollständige Synthese des Atropins bleibt somit nur noch diejenige des Tropins zu ermitteln übrig, dessen Constitution im Wesentlichen bereits bekannt ist (153). Das künstliche Atropin, welches in seinen Eigenschaften durchaus mit dem natürlichen übereinstimmt (93), wurde gewonnen durch längere Behandlung des tropasauren Tropins mit überschüssiger verdünnter Salzsäure im Wasserbad. Aus Salzen des Tropins mit anderen Säuren der aromatischen Reihe stellte LADENBURG in ähnlicher Weise verschiedene andere künstliche Basen dar (93), die er mit dem Atropin unter dem Namen der Tropeïne zusammenfasst (vergl. diesen Artikel), und von welchen einige gleich dem Atropin stark mydriatisch wirken. Diesen Tropeïnen ist auch das schon von BUCHHEIM (94) mittelst Benzoylchlorid gewonnene »Benzoyltropin« beizuzählen.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Dem Atropin isomeres Alkaloid, zuerst 1833 von GEIGER und HESSE (95) aus dem Samen des Bilsenkrauts (*Hyoscyamus niger* L.) dargestellt. In dieser Pflanze wird es von dem ebenfalls isomeren Hyoscin begleitet. Neben Atropin kommt es vor in *Atropa belladonna* L. und *Datura stramonium* L. (45, 53). Endlich ist es enthalten in der südaustralischen Pflanze *Duboisia myoporoïdes* R. BR., aus welcher dargestellt es als »Duboisin« im Handel vorkommt (96).

Die Zusammensetzung des Hyoscyamins wurde zuerst von KLETZINSKY (97) nach einer Analyse des Golddoppelsalzes durch $C_{15}H_{17}NO$ ausgedrückt. WADGYMAR (98) gelangte zur Formel $C_{20}H_{32}N_2$. RENNARD (99) fand im Goldsalz 31,1—31,2 § Gold, d. h. ebenso viel, wie früher PLANTA in demjenigen des Atropins gefunden hatte. HÖHN u. REICHARDT (100), stellten die Formel $C_{15}H_{23}NO_3$ auf. LADENBURG (93) ermittelte die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ erkannte also die Isomerie mit dem Atropin.

Darstellung. Als Material für die Gewinnung des Hoscyamins dient der Samen (95, 97, 99—102), oder das Kraut (103, 99, 106) von *Hyoscyamus niger*, oder das *Duboisia*-Extract (104). Nach THOREY (101) wird der frisch zerstossene Bilsenkrautsamen mit Petroleumäther entfettet und mit salzsäurehaltigem 85 proc. Weingeist bei 40° ausgezogen. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand filtrirt, durch Schütteln mit Petroleumäther entfärbt, mit Ammoniak übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene Chloroformlösung hinterlässt das Alkaloid so rein, dass aus dessen Auflösung in verdünnter Schwefelsäure beim Verdunsten das schwefelsaure Salz in langen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Schon die Entdecker des Hyoscyamins wiesen darauf hin, dass die Leichtzersetzlichkeit des Alkaloids besondere Vorsicht bei seiner Darstellung gebiete, und dass man dasselbe unter Umständen in unkrystallisirbarem

Zustande gewinne. Dieser Umstand, sowie das Vorkommen des amorphen Hyoscins neben dem Hyoscyamin machen es erklärlich, dass das letztere je nach dem Grad seiner Reinheit in sehr wechselnden Mengen erhalten und sehr verschieden beschrieben wurde. Der Hyoscyamingehalt in den verschiedenen Theilen von *Hyoscyamus* scheint ausserdem in hohem Grade von dem Wachsthumsstadium der Pflanze abhängig zu sein. THOREY (101) erhielt aus Bilsenkrautsamen 0,081—0,163 ‰, aus den Früchten mit Samen 0,0147—0,066 ‰, aus den Blättern 0,042—0,224 ‰, aus den Wurzeln 0,006—0,307 ‰ (alles auf Trockensubstanz berechnet). WADGYMAR gewann aus frischem Samen 0,52 ‰, aus frischem Kraut 0,143 ‰, HÖHN u. REICHARDT aus dem Samen nur 0,028 ‰.

Eigenschaften. Das reine, aus seinem Golddoppelsalz abgeschiedene Hyoscyamin (61) krystallisirt beim Verdunsten seiner Chloroformlösung, oder wenn seine concentrirte alkoholische Lösung in Wasser eingetragen wird, in seideglänzenden Nadeln. Die Krystallisation findet immerhin schwieriger statt, als die des Atropins. Mitunter scheidet sich das Hyoscyamin aus Wasser oder verdünntem Weingeist nicht in Krystallen, sondern als Gallerte ab. Schmp. 108,5°. $(\alpha)_D =$ — 14,5 (61). Das Hyoscyamin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, dagegen in reinem Zustande ziemlich schwer in kaltem Wasser. Es soll bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in Nadeln sublimiren (98), auch mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sein (95). Das reine Alkaloid ist luftbeständig, das noch unreine zieht Feuchtigkeit an und bräunt sich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Das Hyoscyamin und seine Salze wirken stark mydriatisch und sind sehr giftig.

Reactionen. Mit den allgemeinen Fällungsmitteln, wie Kaliumquecksilberjodid, Jod-, Jodkaliumlösung u. s. w. giebt das Hyoscyamin Niederschläge, die den aus Atropin erhaltenen sehr ähnlich sind (61). Platinchlorid giebt auch mit Hyoscyamin keine Fällung.

Salze. Die aus reinem Hyoscyamin dargestellten einfachen Salze konnte LADENBURG (61) nicht krystallisirt erhalten, während von anderen Seiten verschiedene Salze (vielleicht z. Th. Hyoscinsalze?), namentlich das salzsaure und schwefelsaure (99, 101, 100), sowie das salpetersaure und oxalsaure Salz (106) als krystallisirbar beschrieben wurden.

Das Golddoppelsalz, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (61), bildet einen zunächst öligen, bald krystallinisch erstarrenden Niederschlag. Es krystallisirt aus heissem Wasser in sehr charakteristischen, stark glänzenden, goldgelben, unregelmässig begrenzten Blättchen, die nicht unter siedendem Wasser und im trocknen Zustande erst bei 160° schmelzen. Das Platindoppelsalz, $2(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$ (61, 53), bildet beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung trikline Krystalle, die bei 207—210° schmelzen.

Ein Quecksilberdoppelsalz wird auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer nicht zu verdünnten Lösung von salzsaurem Hyoscyamin als ein Oel ausgeschieden, welches bald zu hübschen Tafeln erstarrt. —

Aethylhyoscyamin. Das jodwasserstoffsaure Salz wurde durch Erhitzen von Hyoscyamin mit Aethyljodid dargestellt (98).

Spaltung. Beim Erwärmen des Hyoscyamins mit Barytlösung tritt eine Spaltung ein, als deren Produkte HÖHN u. REICHARDT (100), eine von ihnen als »Hyoscin« bezeichnete Base $C_6H_{13}N$, und die »Hyoscinsäure«, $C_9H_{10}O_3$, zu erkennen glaubten. LADENBURG (61) wies nach, dass sich bei jener Reaction das Hyoscyamin ganz in derselben Weise wie das Atropin in Tropin und Tropasäure (resp. Atropasäure) spaltet. Von diesen Spaltungsprodukten ausgehend, vermochte er, wie aus den damit identischen des Atropins, letzteres künstlich zu erzeugen, somit Hyoscyamin in Atropin überzuführen.

Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Mit dem Atropin und dem Hyoscyamin isomeres Alkaloid, welches das letztere im *Hyoscyamus niger* begleitet. Dass ein amorphes Alkaloid neben dem Hyoscyamin in dieser Pflanze vorkomme, wurde bereits von BUCHHEIM (94) vermuthet, der dafür den Namen »Sikeranin« vorschlug. LADENBURG isolirte und untersuchte 1880 ein solches nicht krystallisir-

bares Alkaloid (45, 107, 108, 61) und nannte es **Hyoscin**, nachdem er nachgewiesen hatte, dass das früher mit diesem Namen bezeichnete Spaltungsprodukt des Hyoscyamins mit dem Tropin identisch sei. Das Hyoscin bleibt bei der Bereitung des Hyoscyamins in den Mutterlaugen. Es ist der wesentliche Bestandtheil des »amorphen Hyoscyamins«, welches in Form einer braunen, halbflüssigen Masse im Handel vorkommt.

Darstellung. Aus dem genannten Handelsprodukt, welches noch erhebliche Mengen von Hyoscyamin enthält, lässt sich das Hyoscin mittelst Darstellung der Golddoppelsalze isoliren. Dasjenige des Hyoscins, anfangs harzig ausfallend, ist aus heissem Wasser gut krystallisirbar und scheidet sich bei dieser Krystallisation vor der leichter löslichen Verbindung des Hyoscyamins aus. Das gereinigte Golddoppelsalz wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes durch kohlensaures Kalium gefällt, das ausfallende Oel in Chloroform aufgenommen und von dieser über kohlensaurem Kalium getrockneten Lösung das Chloroform abdestillirt.

Eigenschaften. Farblose, halbflüssige, nicht krystallisirbare Masse, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es erweitert die Pupille in ähnlicher Weise wie das Atropin und Hyoscyamin.

Reactionen. In der verdünnten, sauren Lösung des salzsauren Salzes erzeugt Kaliumquecksilberjodid einen hellgelben, amorphen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine amorphe, manchmal auch ölige Ausscheidung. Durch Jod-Jodkaliumlösung wird ein schwarzes, öliges Perjodid gefällt. Blutlaugensalz giebt einen weissen, amorphen Niederschlag.

Salze. Salzsaures Hyoscin ist krystallisirbar (108).

Bromwasserstoffsaures H., $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr + 3\frac{1}{2}H_2O$ (108). Sehr leicht lösliche, grosse, farblose Krystalle des rhombischen Systems, welche über Schwefelsäure unter Verlust von $3H_2O$ verwittern.

Jodwasserstoffsaures H. (108). Kleine, derbe, meistens schwach gelbliche, monokline Prismen, nur mässig leicht löslich. Bei 100° getrocknet enthält das Salz $\frac{1}{2}H_2O$. Es wirkt linksdrehend.

Pikrinsaures H. (107) wird amorph gefällt, verwandelt sich dann in ein Oel, welches langsam krystallisirt. Aus heissem Wasser lässt es sich in schönen Prismen krystallisiren.

Das Golddoppelsalz, $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (107), krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, wohlausgebildeten, mässig glänzenden, breiten, gelben Prismen. Von der entsprechenden Verbindung des Hyoscyamins unterscheidet es sich durch geringere Löslichkeit, schwächeren Glanz und höheren Schmelzpunkt (198°).

Das Platindoppelsalz (107) krystallisirt aus seiner concentrirten Lösung in kleinen, octaëdrischen Krystallen. Leicht löslich in Wasser und selbst in Aetheralkohol.

Spaltung. Durch Erwärmen mit Barytlösung auf 60° wird das Hyoscin in ähnlicher Weise wie das Atropin und Hyoscyamin gespalten. Neben der Tropasäure entsteht aber nicht, wie bei jenen Alkaloiden, Tropin, sondern eine damit isomere, als Pseudotropin bezeichnete Base. —

Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$ (107). An feuchter Luft zerfliessliche Krystallmasse. Siedepunkt 241—243°.

Das Platindoppelsalz, $2(C_8H_{15}NO \cdot HCl)PtCl_4$, bildet kleine, orangerothe Prismen des rhombischen Systems, das Golddoppelsalz, $C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, kleine, glänzende, scharf begrenzte, anscheinend rhombische Krystalle. Auch das Quecksilberdoppelsalz und das pikrinsaure Salz sind gut krystallisirbar.

Belladonnin. Mit diesem Namen wurde zuerst von LÜBEKIND (113) ein aus *Atropa belladonna* gewonnenes unreines und nicht bestimmt charakterisirtes Alkaloid bezeichnet. HÜBSCHMANN (114) wandte ihn auf eine im rohen Atropin enthaltene, gelbe, harzige, die Krystallisation des Atropins erschwerende Substanz an. Von KRAUT (115) wurde er einer Base beigelegt, welche bisweilen im käuflichen Atropin enthalten ist, bei der Behandlung desselben mit siedendem Barytwasser nicht, oder doch viel weniger leicht als das Atropin gespalten wird, und sich dabei in harzartig erstarrenden Oeltropfen ausscheidet. KRAUT fand für dieselbe die Formel $C_{18}H_{25}NO_4$, später (116) $C_{17}H_{23}NO_3$, wonach das Belladonnin mit dem Atropin u. s. w. isomer sein würde. Nachdem LADENBURG in der *Atropa belladonna* neben dem Atropin das Hyoscyamin nachgewiesen

hat, liegt danach die Vermuthung nahe, dass KRAUT's Belladonnin mit dem letzteren identisch sei. Dagegen sprechen indess die Beobachtungen von BUCHHEIM (94), der aus den Abfallprodukten von der Atropinbereitung gegen 600 Grm. angeblich reines Belladonnin als harzartiges, gelbliches Pulver darstellte, daran die Angabe KRAUT's bestätigte, dass das Alkaloid durch Barythydrat nicht gespalten werde, und endlich bei der Spaltung durch alkoholische Kalilauge zwar Tropin, aber durchaus keine Tropasäure oder Atropasäure, sondern seine wesentlich davon verschiedene »Belladonninsäure« erhielt.

Solanin. In verschiedenen *Solanum*-Arten enthaltenes Alkaloid, von DESFOSSES 1820 in den Beeren des schwarzen Nachtschattens (*Solanum nigrum* L.) entdeckt (117). Solanin wurde ausserdem gefunden in den Blättern (118), Stengeln (118, 119) und Beeren (120) von *Solanum dulcamara* L., in den Keimen der Kartoffel (121—123), den grünen Früchten der Kartoffelpflanze (*S. tuberosum* L.) (124), den Früchten von *S. mammosum* L. (125, 126) von *S. verbascifolium* L. (127) und von *S. lycopersicum* L. (128), in Stengeln und Blättern der letzteren Species (129) im Kraut von *S. sodomeum* (130) und in *Scopolia japonica* (131).

Die wegen der Giftigkeit des Solanins vielfach erörterte Frage, ob das Alkaloid auch in den Kartoffelknollen vorkomme, ist im Wesentlichen dahin entschieden, dass auch von den während der Aufbewahrung gekeimten Kartoffeln nur die Keime selbst (121) und die Schale in der nächsten Umgebung der Keime (132) Solanin enthalten, doch scheinen unter bestimmten Verhältnissen die Kartoffeln auch ohne den Keimprocess solaninhaltig werden zu können (133). HAUF (134) will in 500 Grm. gekeimten, aber von den jungen Trieben sorgfältig befreiten und geschälten Kartoffeln immerhin im Mai 0,12 Grm., im Juli 0,16 Grm. Solanin gefunden haben, während die gleiche Menge der Schale 0,18 Grm. resp. 0,24 Grm. enthielt.

Die Zusammensetzung des Solanins ist noch nicht mit einiger Sicherheit bekannt. Die ersten Analysen wurden von BLANCHET (135) und von HENRY (136) ausgeführt. Ersterer berechnete die Formel $C_{42}H_{68}NO_{14}$, letzterer $C_{28}H_{42}NO_{3\frac{1}{2}}$. MOITESSIER (137) gelangte für das Solanin aus *S. dulcamara*, welches er vom Solanin andern Ursprungs verschieden glaubte, zu der Formel $C_{21}H_{35}NO_7$. Nach den Analysen von GMELIN (138), welcher das Solanin für stickstofffrei hielt, sollte dasselbe nach der Formel $C_{44}H_{72}O_{15}$ (oder nach DELFF's Berechnung (139) $C_{20}H_{32}O_7$) zusammengesetzt sein. ZWENGER u. KIND (140) stellten die Formel $C_{43}H_{70}NO_{16}$ auf, während KLETZINSKY (97) wieder zu derselben Formel gelangte wie MOITESSIER. Endlich hat HILGER (141) die Formel $C_{42}H_{87}NO_{15}$ als den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Zusammensetzung des Solanins hingestellt.

Darstellung. Das geeignetste Material sind frische, etwa fingerlange Kartoffelkeime (121, 123, 142, 143). Dieselben werden nach REULING (142) mit heissem, schwach schwefelsäurehaltigem (besser wohl mit reinem) Wasser ausgezogen, die schnell abgepresste Flüssigkeit in Siedhitze durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach längerem Stehen mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und wiederholt mit 85 proc. Weingeist ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Solanin ziemlich vollständig aus. Es muss durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt werden, bis es sich in kalter Salzsäure ohne Trübung löst.

Eigenschaften. Farblose, seideglänzende Nadeln, die unterm Mikroskop als rechtwinkelige, vierseitige Prismen erscheinen. Fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Beim schnellen Erkalten der alkoholischen und nach DRAGENDORFF namentlich der amylalkoholischen Lösung wird das Solanin häufig nicht krystallinisch, sondern als Gallerte ausgeschieden. Ebenso wird es aus seinen Salzen durch Ammoniak oder Alkalien gelatinös gefällt und trocknet dann zu einer hornartigen Masse ein. OTTO fand dies gelatinöse Solanin in Weingeist viel leichter löslich als das krystallisirte. Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch. Der Geschmack des Solanins ist schwach bitter und etwas brennend. Bei 235° schmilzt es zu einer gelblichen, amorph erstarrenden Masse. Es ist ein ziemlich heftig wirkendes Gift. Eine mydriatische Wirkung besitzt es nicht.

Reactionen. Concentrirte Salpetersäure löst ohne Färbung, concentrirte Schwefelsäure mit hell röthlichgelber, nach 20 Stunden in Braun übergehender Farbe. Die wässrige Lösung von Solaninsalzen (121), sowie die weingeistige Lösung des Solanins (143) wird von Jodwasser ohne Fällung rothbraun gefärbt. — Wird eine Spur Solanin in verdünnter Schwefelsäure (1:100) gelöst und auf dem Objectträger nicht ganz zur Trockne verdunstet, so erkennt man im krystal-

linischen Rückstand vierseitige Säulen. Beim allmählichen Erwärmen der noch feuchten Masse färbt sie sich hellroth, später purpurroth, endlich braunroth. Beim Erkalten wird sie darauf violett, schwarzblau, endlich grün, und in dieser gefärbten Masse lässt das Mikroskop farblose Krystalle erkennen. — Trägt man eine Spur Solanin in ein noch warmes Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und concentrirter Schwefelsäure ein, so entsteht eine dauernde rosenrothe bis kirschrothe Färbung (HELWIG) (132). Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid geben in verdünnten Solaninlösungen (1:3000) keine Fällung. Durch Pikrinsäure und Gerbsäure werden solche Lösungen nur bei reichlichem Zusatz verdünnter Schwefelsäure sofort gefällt (146). Phosphormolybdänsäure erzeugt einen citronengelben, pulvrigen Niederschlag, der durch Ammoniak nicht blau gefärbt wird. Versetzt man aber die stark schwefelsäurehaltige Lösung des Solanins mit Braunsteinpulver und filtrirt nach einigen Stunden ab, so verursacht Phosphormolybdänsäure in dem Filtrat einen Niederschlag, der bei der Behandlung mit Ammoniak sich z. Th. mit blauer Farbe löst, z. Th. sich blau absetzt (146). Alkalische Kupferlösung (nach HAGER auch Gold- und Silbersalze) werden durch Solanin nicht reducirt. Vorsichtig erhitzt liefert das Solanin ein sehr charakteristisches Sublimat (147). Für die Abscheidung des Solanins bei gerichtlichen Analysen kommt es in Betracht, dass dasselbe weder seiner sauren, noch der ammoniakalischen Lösung durch Schütteln mit Aether, Petroleumäther, Benzol oder Chloroform entzogen, wohl aber aus der ammoniakalischen Lösung durch heissen Amylalkohol aufgenommen wird. Zur Erkennung des Solanins und namentlich zu seiner Unterscheidung vom Morphin kann dann auch die Behandlung mit mässig concentrirter Salzsäure benutzt werden, durch welche reducirender Zucker und das in Aether lösliche Solanidin gebildet wird.

Salze. Es sind normale und saure Salze bekannt. Auch die ersteren reagiren schwach sauer. Die Salze schmecken bitter und stark brennend, sind in Wasser und Weingeist meistens sehr leicht löslich, fast unlöslich in Aether. Die weingeistige Lösung hinterlässt sie beim Verdunsten meistens als gelatinöse Massen. Die verdünnten wässrigen Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von Solanin. Nur das saure schwefelsaure Salz macht hierin eine Ausnahme.

Salzsaures S. (144, 140) durch Auflösen der Base in salzsäurehaltigem Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt, bildet einen gelatinösen, gummiartig eintrocknenden Niederschlag.

Salpetersaures S. (144). Leicht lösliche, gummiartige Masse.

Schwefelsaures S. wird als körnig krystallinisch (144) oder gummiartig (140) beschrieben. Seine Lösung scheidet beim Erhitzen Solanin ab und enthält dann gummiartiges, saures schwefelsaures Salz.

Chromsaures S. (144) wird durch Fällung in dunkelgelben Nadeln erhalten.

Phosphorsaures S. (144, 97) durch Fällung als weisses Krystallpulver darstellbar.

Oxalsaures S., ($7H_2O$?) (144, 140). Ziemlich schwer lösliche Blätter, die sich aus dem schwefelsauren Salz auch durch Fällung gewinnen lassen. Beim Verdunsten seiner in Siedhitze Solanin abscheidenden Lösung scheidet es sich neben einem amorphen Salz in Krusten aus.

Bernsteinsaures S. (144) feine, leicht lösliche Nadeln.

Schleimsaures S. (144). Kugelige Aggregate feiner, leicht löslicher Nadeln. Die Lösung reagirt neutral.

Weinsaures S. (144). In der Lösung des schwefelsauren Salzes erzeugt Weinsäure einen krystallinischen Niederschlag. Die aus Solanin und Weinsäure erhaltene Lösung trocknet zu einer gummiartigen, in Wasser nicht vollständig wieder löslichen Masse ein. Aehnlich verhalten sich die Lösungen von ameisensaurem, essigsaurem, äpfelsaurem, citronensaurem und benzoesaurem Solanin (144). Das mellithsaure S. zersetzt sich beim Verdunsten fast vollständig in Säure und Base. Gerbsaures S. ist ein flockiger Niederschlag, aus heissem Wasser in kugeligen Aggregaten kleiner Nadeln krystallisirbar (144). Leicht löslich in überschüssiger Gerbsäure (146).

Ferrocyanwasserstoffsaures S. (144). Weisser, flockiger Niederschlag.

Salzsaures Solanin-Platinchlorid (140). Gelbe, amorphe Flocken, löslich in heissem Wasser und besonders in heissem Weingeist. —

Aethylsolanin erhielt MOITESSIER (137) durch Erhitzen von weingeistiger Solaninlösung mit Aethyljodid auf 120° und Fällen durch Ammoniak. Er beschreibt es als ein in Weingeist

lösliches, farbloses, mikrokrystallinisches Pulver, welches mit Säuren leicht lösliche, gummiartige Salze bildet. In ähnlicher Weise wurde angeblich das Amylsolanin und (aus Aethylsolanin und Amyljodid, oder aus Amylsolanin und Aethyljodid) das Aethylamylsolanin gewonnen.

Nach GMELIN (138) bleibt hingegen das Solanin selbst bei wochenlangem Erhitzen mit Aethyljodid unverändert.

Acetylsolanin, $C_{42}H_{69}(C_2H_3O)_6NO_{15}$ (?) (141). Entsteht beim Erhitzen von Solanin mit Essigsäureanhydrid auf 160°; krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. (Gefunden: 23,7 % Acetyl.)

Zersetzungen des Solanins. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Solanin unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennendem Zucker. Bei der trocknen Destillation liefert es ein sauer reagirendes Destillat, welches brenzliche Produkte und Solanidin enthält (140). Durch Kochen mit Kalilauge wird es nicht zersetzt (140). Rauchende Salpetersäure erzeugt allmählich gelbe Krystallnadeln (141). Durch Behandlung mit Natriumamalgam und wenig Wasser glaubt KLETZINSKY (97) das Solanin in Nicotin und Buttersäure gespalten, und auch bei der Gährung des Solanins mit Käse, Zucker und Kreide Nicotin erhalten zu haben. Beim Erwärmen oder Kochen mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, aber nicht Essigsäure) spaltet sich das Solanin glatt in Solanidin und Zucker (eine Glycose) (148, 138, 140, 141). Bei dieser Spaltung erhielt GMELIN 65,4 %, HILGER nur bis 36 % Zucker. Eine Lösung von Solanin in kalter, concentrirter Salzsäure färbt sich röthlich, dann gelb, worauf sich allmählich ein rothbrauner Niederschlag bildet, der die salzsauren Salze zweier in Alkohol schwer löslicher Basen enthält. Von den freien Basen wird die eine durch wiederholte Digestion mit Aether gelöst. Sie soll unreines »modificirtes« Solanidin sein. Die in Aether fast unlösliche zweite Base ist Solanicin genannt worden (140).

Solanidin. Die Zusammensetzung dieser durch Spaltung des Solanins entstehenden Base wurde von ZWENGER u. KIND (140) durch $C_{25}H_{40}NO$, von GMELIN (138) durch $C_{26}H_{40}O$, von HILGER (141) durch $C_{26}H_{41}NO_2$ ausgedrückt.

Darstellung. Solanin wird mit verdünnter Salzsäure gekocht, das krystallinisch ausfallende salzsaure Solanidin mit Wasser gewaschen, aus weingeistiger, mit Aether versetzter Lösung umkrystallisirt und in weingeistiger Lösung durch Ammoniak gefällt. Das niederfallende Solanidin ist aus Alkohol, schliesslich aus Aether umzukrystallisiren (140).

Eigenschaften. Leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, aus Aether auch in derberen, kleinen, vierseitigen Prismen. Die Lösung schmeckt bitter, etwas adstringirend und reagirt stärker alkalisch, als die des Solanins. Schmp. 208° (141). Fast unzersetzt sublimirbar. Bei sehr langsamem Erhitzen tritt schon unterhalb des Schmelzpunkts Zersetzung ein. Aus seinen Salzlösungen wird das Solanidin durch Alkalien amorph gefällt. Es reducirt weder die alkalische Kupferlösung, noch Gold- und Silbersalze. Siedende Kalilauge verändert es nicht. Concentrirte Schwefelsäure giebt allmählich eine blutrothe Lösung, aus welcher Wasser zwei neue Basen fällt. Mit etwas verdünnter oder alkoholhaltiger Schwefelsäure giebt es die HELWIG'sche Solaninreaction. Kalte, concentrirte Salpetersäure verwandelt es allmählich in eine rothe, ölige Flüssigkeit (140). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160° wird es zersetzt (141).

Die Salze des Solanidins (140) sind im Allgemeinen schwer löslich und gut krystallisirbar.

Salzsaures S. ist wenig löslich in Wasser und namentlich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Es krystallisirt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in rhombischen Säulen.

Salpetersaures S. Büschelförmig gruppirte Nadeln.

Schwefelsaures S. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Krystallisirbar.

Das Platindoppelsalz, welches durch Zusatz von Platinchlorid zur weingeistigen Lösung des salzsauren Salzes und Eingiessen in Wasser erhalten wird, bildet gelbliche Flocken. Es wird aus heisser, weingeistiger Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in mikroskopischen Kügelchen ausgeschieden.

Acetylsolanidin (141), beim Erhitzen von Solanidin mit Essigsäureanhydrid auf 150° neben andern Produkten entstehend, wurde aus ätherischer Lösung in Krystalldrüsen erhalten, die bei 150° schmolzen und 35,4 % Acetyl enthielten.

Solanicin (140). Durch Behandlung des Solanins mit kalter, concentrirter Salzsäure erhaltene Base, für welche die Zusammensetzung $C_{25}H_{39}NO_{\frac{1}{2}}$ gefunden wurde. Amorphe, hellgelbe Masse, die aber durch sehr langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen Krystallen erhalten werden kann. Erst in etwa 2000 Thln. Aether löslich. Das Solanicin schmilzt unter Zersetzung über 250°, färbt sich mit concentrirten Säuren roth und bildet amorphe, gefärbte, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze, deren intensiv gelbe Lösungen adstringirend bitter schmecken und durch concentrirte Salzsäure gefällt werden.

Dulcamarin (?). So bezeichnete WITTSTEIN (149) eine angeblich neben Solanin in den Stengeln des Bittersüss *(Solanum dulcamara* L.) vorkommende amorphe Base von der Zusammensetzung $C_{32\frac{1}{2}}H_{50}NO_{14\frac{1}{2}}$. Nach GEISSLER (der auch kein Solanin fand) soll das WITTSTEIN'sche Dulcamarin ein indifferenter und stickstofffreier Bitterstoff, $C_{22}H_{34}O_{10}$, sein (150). Das Bittersüssextract soll nach VULPIAN (151) stark mydriatisch wirken.

Lycin. Die von HUSEMANN u. MARMÉ (Ann. Supplem. 2, pag. 383, 3, pag. 245) so benannte Base aus *Lycium barbarum* L. ist nach neueren Angaben von HUSEMANN (Arch. Pharm. 206, pag. 216) identisch mit dem Betaïn (Oxyneurin).

Apocyneae.*)

Alstonia-Alkaloide. Die Rinden verschiedener Bäume des namentlich auf den ostindischen Inseln und in Australien einheimischen Genus *Alstonia* R. BR. enthalten eine Reihe von Alkaloiden, die namentlich von HESSE ausführlich untersucht worden sind.

1. Aus der australischen Alstonia-Rinde (von *Alstonia constricta* MÜLLER) gewann PALM (1) einen harzartigen, vermeintlich indifferenten und stickstofffreien Bitterstoff, den er Alstonin nannte. HESSE (2) fand 1865 in einer Rinde, die erst später (3) als mit der genannten identisch erkannt wurde, zwei als Chlorogenin und Porphyrin bezeichnete Alkaloide und gelangte zu der Ansicht, dass PALM's Alstonin wesentlich aus Chlorogenin bestand, auf welches er nunmehr den Namen Alstonin übertrug (4). Derselbe Name war inzwischen einem in amorphem Zustande von MÜLLER und RUMMEL (5) und einem in Krystallen von OBERLIN und SCHLAGDENHAUFFEN (6) aus der australischen Alstoniarinde dargestellten Alkaloid beigelegt worden. Die Beziehungen der zuletzt erwähnten Substanzen, sowie des von OBERLIN und S. noch dargestellten Alstonicins zu den von HESSE näher untersuchten Alkaloiden der australischen Alstoniarinde sind nicht sicher festgestellt. HESSE (4) unterscheidet Alstonin (Chlorogenin), Porphyrin, Porphyrosin, Alstonidin, und glaubt, dass diese Alkaloide noch von anderen begleitet werden.

2. Aus der Ditarinde, welche von der besonders auf den Philippinen vorkommenden *Alstonia scholaris* R. BR. *(Echites scholaris* L.) abstammt, wurde unter dem Namen Ditaïn für arzneiliche Verwendung ein Extrakt dargestellt, in welchem zuerst GORUP (7) ein krystallisirbares Alkaloid nachwies. Bei der Untersuchung der Rinde selbst fanden JOBST und HESSE (8) (9) dasselbe Alkaloid, untersuchten es näher und nannten es Ditamin. Sie beobachteten

*) 1) PALM, Viertelj. Pharm. 12, pag. 161. 2) HESSE, Ann., Suppl. 4, pag. 40. 3) Ders., Ber. 1878, pag. 2234. 4) Ders., Ann. 205, pag. 360. 5) v. MÜLLER u. RUMMEL, Chem. news 38, pag. 240. 6) OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. de Pharm. Juin 1879. 7) v. GORUP-BESANEZ, Ann. 176, pag. 88. 8) JOBST u. HESSE, Ann. 176, pag. 326. 9) Dies., Ann. 178, pag. 49. 10) HARNACK, Ber. 1878, pag. 2004. 11) HESSE, Ann. 203, pag. 144. 12) Ders., Ber. 1878, pag. 2234. 13) SCHARLÉE, Geneesk. Tijdschr. Nederl. Indie 10, pag. 209. 14) HESSE, Ber. 1878, pag. 1546. 15) Ders., Ann. 203, pag. 170. 16) FRAUDE, Ber. 1878, pag. 2189. 17) Ders., Ber. 1879, pag. 1560. 18) Ders., Ber. 1881, pag. 319. 19) HESSE, Ber. 1880 pag. 2308. 20) WORMSLEY, Viertelj. Pharm. 19, pag. 566. 21) ROBBINS, Ber. 1876, pag. 1182. 22) FREDIGKE, Amer. Pharm. Ass. Proc. 1873, pag. 652. 23) HAINES, Pharm. J. Trans. (2) 6, pag. 432. 24) STENHOUSE, Ebend. (2) 5, pag. 493. 25) GREENISH, Russ. Zeitschr. Pharm. 20, pag. 80. 26) LUKOWSKY, Journ. de Pharm. (3) 46, pag. 397. 27) BETTELLI, Ber. 1875, pag. 1197. 28) FINOCCHI, Ber. 1881, pag. 2602. 29) HESSE, Ann. 211, pag. 249. 30) Ders., Ann. 154, pag. 287. 31) Ders., Ann. 166, pag. 217. 32) Ders., Ann. 178, pag. 244. 33) Ders., Jahresber. 1877, pag. 886. 34) GOOS, Repert. Pharm. 76, pag. 32. 35) PERETTI, Journ. chim. médic. 26, pag. 162. 36) HESSE, Ann. 202, pag. 141.

ausserdem die Anwesenheit eines zweiten Alkaloids. MERCK, sowie HARNACK (10) stellten aus der Ditarinde ein als »krystallisirtes Ditaïn« bezeichnetes Alkaloid dar und fanden, dass es das einzige in der Rinde vorkommende sei. Dem gegenüber wurde das zweite, nunmehr als Echitamin bezeichnete Alkaloid von HESSE (11) näher untersucht und noch ein drittes, das Echitenin, hinzu entdeckt. Jenes »krystallisirte Ditaïn ist nach HESSE nicht mit dem Ditamin, sondern wesentlich mit dem Echitamin identisch (12).

3. Aus der javanischen Alstoniarinde, die von der auf Java, Timor und den Molukken wachsenden *Alstonia spectabilis* R. BR. abstammt und auf Java *Poelé* genannt wird, stellte SCHARLÉE (13) 1863 ein krystallisirbares Alkaloid dar, welches von ihm als Alstonin, später von HESSE (14) zur Unterscheidung von dem Alstonin der australischen Rinde als Alstonamin bezeichnet wurde. In derselben Rinde fand dann HESSE (15) ausserdem noch Echitenin, Ditamin und Echitamin, und zwar die letzten beiden Alkaloide in weit überwiegender Menge.

Alstonin (2, 4) (Chlorogenin) $C_{21}H_{20}N_2O_4 \cdot$(?)

Darstellung. Das alkoholische Extrakt der australischen Alstoniarinde wird in Wasser gelöst, diese Lösung mit doppelt kohlensaurem Natrium übersättigt, wodurch braune Substanzen gefällt werden, das Filtrat durch wiederholtes Schütteln mit Petroleumäther von Porphyrin u. s. w. befreit, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das davon aufgenommene Alkaloid wird in essigsaurer Lösung mit Thierkohle behandelt und wieder durch Natronlauge gefällt. Es wurden etwa $2\frac{1}{2}$ § vom Gewicht der Rinde erhalten.

Eigenschaften. Braune, amorphe Masse, ein braungelbes Pulver gebend, lufttrocken $3\frac{1}{2}H_2O$ enthaltend, im Exsiccator unter Wasserverlust sich dunkler färbend. Die lufttrockne Substanz schmilzt unter 100°, die bei 120° vollständig entwässerte erst bei ungefähr 195°. Leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform und verdünntem Ammoniak, sehr wenig in Aether. Frisch gefällt wird es auch von Wasser reichlich gelöst. Die Chloroformlösung ist im durchfallenden Licht braunroth, im auffallenden grün. Geschmack sehr bitter.

Das Alstonin ist eine starke Base. Von seinen Salzen sind diejenigen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure und Oxalsäure leicht löslich, werden aber durch einen Ueberschuss der Säuren in braunen Flocken gefällt. Das chromsaure Salz, sowie die Doppelsalze mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid werden als Niederschläge erhalten. Die Zusammensetzung der Platinverbindung wurde $= 2(C_{21}H_{20}N_2O_4 \cdot HCl)PtCl_4 + 4H_2O$ gefunden.

Porphyrin (4), $C_{21}H_{25}N_3O_2$ (?).

Darstellung. Das Porphyrin wird mit anderen Substanzen seiner Petroleumäther-Lösung (s. unter Alstonin) durch Essigsäure entzogen, daraus durch Ammoniak gefällt und in ätherischer Lösung mit Thierkohle behandelt. (Letztere nimmt einen Rest von Alstonin und das nicht näher untersuchte Porphyrosin auf, welche ihr durch Essigsäure entzogen werden können.) Das Porphyrin wird aus der ätherischen Lösung in essigsaure Lösung übergeführt, durch Ammoniak gefällt, getrocknet, in siedendem Ligroin aufgenommen und schliesslich nochmals in essigsaurer Lösung mit Thierkohle behandelt. Aus 2 Kilogr. Rinde wurden nur 0,6 Gramm Porphyrin erhalten.

Eigenschaften. Weisse, amorphe, beim Trocknen zusammenballende Flocken. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Die Lösungen reagiren alkalisch, schmecken sehr bitter und hinterlassen beim Verdunsten das Alkaloid durchaus amorph. Die im Exsiccator getrocknete Base schmilzt bei 97°. Die sauren Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst purpurfarbig, chromsäurehaltige anfangs grünlich-blau, später gelbgrün, concentrirte Salpetersäure mit Purpurfarbe, die bald in Grün übergeht. Die salzsaure Lösung wird durch dichromsaures Kalium blutroth gefärbt.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{25}N_3O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 4H_2O$, bildet einen gelben Niederschlag.

Alstonidin (4) wurde aus dem in Ligroin schwer löslichen Theil des rohen Porphyrins gewonnen. Leicht löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Aceton, beim Verdunsten der Lösungen, sowie beim Erkalten der Lösung in verdünntem Weingeist, in Nadeln krystallisirend. Die weingeistige Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt schwach alkalisch. Schmelzp. 181°. Die sauren Lösungen zeigen starke, blaue Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure und Salpeter-

säure lösen ohne bemerkenswerthe Färbung. Schwefelsäure mit etwas pulverförmigem dichromsaurem Kalium giebt eine blaugrüne, bald verblassende, aber beim Umschwenken wiederkehrende Färbung.

Die Salze sind grösstentheils gut krystallisirbar. Mit dem Alstonidin ist vielleicht das »Alstonin« von OBERLIN und SCHLAGDENHAUFFEN, sowie mit dem Porphyrin das »Alstonicin« der Letzteren im Wesentlichen identisch.

Ditamin (8, 9, 11). $C_{16}H_{19}NO_2$.

Darstellung (9). Gepulverte und mit Petroleumäther extrahirte Ditarinde wird mit heissem Alkohol ausgezogen, von dem gelben Auszug der Alkohol abdestillirt, der durch Filtriren vom Rest des Fetts befreite Rückstand mit kohlensaurem Natrium übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit giebt an verdünnte Essigsäure die Base ab, welche daraus durch Ammoniak in amorphen Flocken gefällt wird. Der Gehalt der Ditarinde an Ditamin wurde zu 0,04 § bestimmt.

Eigenschaften. Amorph, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Geschmack bitter. Reaction alkalisch. Bei 75° schmilzt es zu einer gelblichen, bei 130° tief braunroth werdenden Flüssigkeit. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber, beim Erwärmen dunkelgrün, dann orangeroth werdender Farbe. Die Lösung des gewöhnlich amorph erhaltenen salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen blassgelben, amorphen, mit Goldchlorid einen schmutzig gelben, beim Erwärmen schmelzenden, mit Quecksilberchlorid einen weissen, nach dem Erwärmen krystallinisch werdenden Niederschlag. Das bei 120° getrocknete Platindoppelsalz (11) zeigte die Zusammensetzung $2(C_{16}H_{19}NO_2 \cdot HCl)PtCl_4$.

Echitamin, $C_{22}H_{28}N_2O_4$ (11), (= HARNACK's »krystallisirtes Ditaïn« $C_{20}H_{30}N_2O_4$ (10) ?).

Darstellung (11). Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Ditamin (s. dieses) durch Aether möglichst ausgeschüttelt wurde, wird mit festem Kaliumhydroxyd versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres hinterlässt beim Verdunsten einen amorphen Rückstand, welcher bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure das darin fast unlösliche salzsaure Echitamin als weisses, krystallinisches Pulver liefert. Löst man dieses Salz in möglichst wenig heissem Wasser, setzt festes Kaliumhydroxyd hinzu und schüttelt mit Aether oder Chloroform, so hinterlassen diese beim Verdunsten das Alkaloid als amorphen, selten spurweise krystallinischen Rückstand.

Eigenschaften. Aus Alkohol oder einem Gemisch von gleichen Volumen Aceton und Wasser krystallisirt das Echitamin beim Verdunsten im kohlensäurefreien Raum in dicken, schief abgestumpften, glasglänzenden Prismen. Lufttrocken enthalten diese 4 Mol. Wasser, von denen sie 1 Mol. schon über Schwefelsäure, weitere 2 Mol. im luftverdünnnten Raum bei 80°, das letzte Mol. erst in höherer Temperatur verlieren. Die bei 105° ganz entwässerte Substanz wirkt fast nicht auf feuchtes rothes Lackuspapier, welches von der Verbindung mit $1H_2O$ stark gebläut wird. HESSE bezeichnet die letztere als Echitaminhydrat oder Echitammoniumhydroxyd. Diese Verbindung $C_{22}H_{28}N_2O_4 + H_2O$ ist ziemlich leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, frisch gefällt auch ziemlich leicht in Aether und Chloroform, dagegen äusserst wenig in Benzol und fast gar nicht in Petroleumäther. Die wässrige, stark alkalisch reagirende Lösung fällt Metalloxyde, treibt aus Salmiak Ammoniak aus und fällt aus Chlorkalium-, schneller aus Chlornatriumlösung salzsaures Echitamin. Rasch erhitzt schmilzt das Echitaminhydrat unter Zersetzung bei 206°. Es wirkt linksdrehend. Für die Lösung der Verbindung mit $4H_2O$ in 97proc. Alkohol wurde (für c = 2 und t = 15) $(\alpha)_D = -28{,}8$ gefunden.

Reactionen. Die concentrirte essigsaure Lösung wird durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Ammoniak scheidet das Echitamin aus seinen Salzlösungen nicht aus. (Unterschiede von Ditamin.) Concentrirte Schwefelsäure giebt eine intensiv purpurrothe, nach wenigen Minuten in Grün übergehende Färbung.

Die Salze (11) sind zum Theil gut krystallisirbar.

Salzsaures Echitamin, $C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot HCl$. Farblose, glänzende Nadeln, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure oder Kochsalzlösung.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot HCl)PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein schwer löslicher, gelber, flockiger, das Golddoppelsalz ein bräunlich-gelber, ebenfalls amorpher Niederschlag.

Bromwasserstoffsaures Echitamin, $C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot HBr + 2H_2O$, wird durch Zer-

setzung des essigsauren Salzes mit Bromkalium erhalten. Farblose Prismen, in kaltem Wasser schwer, in Bromkaliumlösung fast garnicht löslich.

Jodwasserstoffsaures E. Wasserfreie, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, derbe Prismen.

Zweifach kohlensaures E., $C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot CO_3H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base in kleinen Krystallen aus. Es lässt sich im Exsiccator ohne Kohlensäureverlust entwässern.

Schwefelsaures E. ist äusserst leicht löslich und bildet nur beim langsamen Verdunsten seiner absolut alkoholischen Lösung kleine Krystalle.

Sulfocyansaures E. Derbe, farblose Prismen, selbst in heissem Wasser schwer löslich.

Essigsaures E. Farbloser Syrup, der allmählich strahlig krystallinisch erstarrt.

Oxalsaures E., $2(C_{22}H_{28}N_2O_4)C_2O_4H_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist, woraus es beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Weinsaures E. Leicht löslich in Wasser und namentlich in Alkohol, allmählich in Nadeln krystallisirend.

Benzoësaures und salicylsaures E. krystallisiren nicht.

Pikrinsaures E. ist ein sehr schwer löslicher, gelber, amorpher Niederschlag.

Gerbsaures E. Weisser, flockiger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol.

Zersetzungen. Beim Erhitzen von Echitamin mit concentrirter Salzsäure auf 120° entsteht unter intensiver Bräunung der Flüssigkeit eine neue Base. Wird das Echitaminhydrat an der Luft rasch auf 110—120° erhitzt, so bildet sich eine als Oxyechitamin bezeichnete Base, $C_{22}H_{28}N_2O_5$ (11), die aus ihren sauren Lösungen auch durch Ammoniak gefällt wird. Dieselbe Substanz scheint beim Verdampfen der wässrigen Echitaminlösung an der Luft zu entstehen, wobei sich die Lösung braun färbt. Die Angabe, dass durch Kochen mit Salzsäure aus dem Echitamin Zucker abgespalten werde (10), fand HESSE nicht bestätigt.

Echitenin (11). $C_{20}H_{27}NO_4$ (?). Dieses Alkaloid bleibt bei der Gewinnung des salzsauren Echitamins in der ersten Mutterlauge. Man fällt dieselbe mit Quecksilberchlorid, zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vorsichtig ein, worauf sich noch ein Rest von salzsaurem Echitamin ausscheidet. Die davon getrennte Flüssigkeit wird mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt, welches nach dem Waschen mit Wasser und Behandeln mit Thierkohle beim Verdunsten das Echitenin hinterlässt. Es wurde 0,01 $\frac{0}{0}$ vom Gewicht der Ditarinde erhalten.

Eigenschaften. Amorphe, spröde, braune Masse, über 120° schmelzend, leicht löslich in Alkohol, frisch gefällt auch in Chloroform und Aether, weniger in Wasser, fast gar nicht in Petroleumäther. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlich violetter Farbe, concentrirte Salpetersäure mit Purpurfarbe, die bald in Grün, endlich in Gelb übergeht.

Die Salze sind amorph. Das Platindoppelsalz, $2(C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$ ist ein gelber, flockiger Niederschlag, das Quecksilberdoppelsalz $2(C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl)HgCl_2 + 2H_2O$ ein wenig lösliches, blassgelbes, ebenfalls amorphes Pulver.

Alkaloide der Quebrachorinde. Der in Süd-Amerika einheimische Baum *Aspidosperma Quebracho* SCHLECHTEND. liefert die sogenannte Quebrachorinde. Dieselbe wird in ihrer Heimath als Fiebermittel verwendet und als »weisse Quebrachorinde« *(Quebracho blanco)* von dem einer Terebinthinacee *(Loxopterygium Lorentii* GRIESEB.) entnommenen *Quebracho colorado* unterschieden. In der weissen Quebrachorinde wurde zuerst von SCHICKENDANZ ein krystallisirbares Alkaloid wahrgenommen. FRAUDE (16, 17) untersuchte dasselbe und bezeichnete es als Aspidospermin. HESSE (29) entdeckte dann in derselben Rinde noch fünf andre Alkaloide: Aspidospermatin, Aspidosamin, Quebrachin, Hypoquebrachin und Quebrachamin, die aber nicht immer alle in der Rinde vorzukommen scheinen.

Aspidospermin. $C_{22}H_{30}N_2O_2$.

Darstellung. (16, 29.) Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol von dem Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge übersättigt und mit Aether oder Chloroform ausgezogen. Den Verdunstungsrückstand nimmt man in warmer, verdünnter Schwefelsäure auf und fällt aus der filtrirten, braunrothen Lösung durch Natronlauge als röthlich weissen Niederschlag das rohe Alkaloidgemenge, aus welchem die einzelnen Alkaloide zu isoliren sind. Für

die Reindarstellung des Aspidospermins löst man dies Gemenge in wenig siedendem Alkohol, worauf beim Erkalten ein Gemenge von Aspidospermin und Quebrachin krystallisirt. Dasselbe wird in alkoholischer Lösung mit 1—2 Mol. Gew Salzsäure zusammengebracht. Beim Verdunsten krystallisirt dann salzsaures Quebrachin. Aus seiner Mutterlauge wird durch Ammoniak das Aspidospermin gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder Ligroin gereinigt.

Eigenschaften. Farblose, spiessige Prismen oder zarte Nadeln ohne Krystallwasser, bei 14^0 in 48 Thln. 99 $\frac{0}{0}$ Alkohol, in 106 Thln. absolutem Aether, in 6000 Thln. Wasser löslich. Geschmack intensiv bitter. Das Alkaloid schmilzt bei 205—206^0 (uncorrig.), wobei ein kleiner Theil in zarten, glänzenden Nadeln sublimirt. Es wirkt linksdrehend. Für die Lösung in 97 $\frac{0}{0}$ Alkohol ($c = 2$, $t = 15$) wurde $(\alpha)_D = -100{,}2^0$ gefunden. Beim Schmelzen des Aspidospermins mit Alkalien zeigt sich der Geruch nach Pyridin- oder Chinolinbasen.

Reactionen. Beim Erhitzen höchst geringer Mengen Aspidospermin mit wässriger Ueberchlorsäure (spec. Gew. 1,13—1,14) nimmt die Flüssigkeit eine wochenlang unveränderliche, intensiv rothe Färbung an. Die Reaction lässt sich auch zur Erkennung der Quebrachorinde benutzen (18). Beim Verreiben von etwas Aspidospermin mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Körnchen Bleisuperoxyd entsteht eine braune, später kirschrothe oder bei nicht vollständig gereinigtem Alkaloid violette Färbung. Eine ähnliche Reaction giebt Schwefelsäure und dichromsaures Kalium. Alkalische Kupferlösung wird in Siedehitze durch Aspidospermin reducirt. Platinchlorid wird rasch unter Bildung eines blauen Niederschlags zersetzt. Gerbsäure, Rhodankalium, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure fällen weiss, Pikrinsäure gelb, Jod-Jodkaliumlösung braune, Kaliumquecksilberjodid gelbliche Flocken.

Salze. Das Aspidospermin ist eine sehr schwache Base. Es neutralisirt die Säuren nicht und wird den Lösungen seiner Salze durch Aether, Chloroform u. s. w. theilweise entzogen.

Salzsaures A. Sehr leicht lösliche, amorphe Masse.

Schwefelsaures A., $2(C_{22}H_{30}N_2O_2)SO_4H_2$, trocknet, ähnlich dem vorigen Salz unter Abscheidung von etwas Alkaloid amorph ein. Auch das saure schwefelsaure Salz ist amorph und leicht löslich. Das überchlorsaure A. kann aus nicht zu verdünnten Lösungen durch Ueberchlorsäure gefällt werden. Chromsaure Salze werden durch chromsaures und dichromsaures Kalium noch bei ziemlich grosser Verdünnung als gelbe Niederschläge erhalten, die sich an der Luft unter Grünfärbung oxydiren.

Sulfocyansaures A. Weisser flockiger Niederschlag, in mässiger Wärme zusammenballend, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Rhodankaliumlösung. Die oxalsauren Salze gleichen den schwefelsauren. Auch mit Citronensäure bildet das Alkaloid keine krystallisirbare Salze.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{22}H_{30}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 4H_2O$ (29), wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Natriumplatinchlorid in blassgelben Flocken gefällt. Auch das

Golddoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag.

Aspidospermatin. $C_{22}H_{28}N_2O_2$ (29). Dieses Alkaloid bleibt bei der Darstellung des Aspidospermins wesentlich in der Mutterlauge, aus welcher Aspidospermin und Quebrachin sich ausschieden. Die in dieser Mutterlauge enthaltenen Alkaloide werden an Essigsäure gebunden und soweit möglich durch doppelt kohlensaures Natrium gefällt. Das Filtrat versetzt man mit kleinen Mengen Ammoniak, so lange ein flockiger Niederschlag entsteht, filtrirt, fügt zum Filtrat Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand wird mit wenig Ligroin ausgekocht, welches beim Erkalten neben amorphen Massen warzenförmige Krystallaggregate von Aspidospermatin abscheidet. Letztere werden mechanisch gesondert, mit Alkohol abgespült und aus heissem Ligroin umkrystallisirt.

Eigenschaften. Warzenförmige Gruppen zarter Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, frisch gefällt auch ziemlich löslich in reinem Wasser, weniger in Alkalien und Ammoniak. Reaction stark alkalisch. Geschmack bitter. Schmelzp. 162^0 (uncorrig.) $(\alpha)_D = -72{,}3$ für die Lösung in 97 $\frac{0}{0}$ Alkohol bei $c = 2$ und $t = 15^0$.

Reactionen. Gegen Ueberchlorsäure verhält sich das Alkaloid wie das Aspidospermin. Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium giebt es hingegen keine Färbung. Alkalien fällen es aus seinen Salzlösungen als flockigen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag.

Salze. Das Aspidospermatin neutralisirt die Säuren vollständig, scheint aber nur amorphe Salze zu geben. Platindoppelsalz: $2(C_{22}H_{28}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 4H_2O$. Voluminöser, blassgelber Niederschlag.

Aspidosamin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$ (29). Vorzugsweise aus dieser Base bestehen die bei der Darstellung des Aspidospermatins mit den kleinen Mengen Ammoniak erhaltenen Niederschläge. Durch wiederholte Fällung mit Ammoniak aus essigsaurer Lösung wird das Aspidosamin von etwas Hypoquebrachin, durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen Ligroin von Spuren der übrigen Alkaloide befreit.

Eigenschaften. Voluminöser, flockiger, anscheinend mit der Zeit krystallinisch werdender Niederschlag. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Ligroin, fast garnicht in Wasser. Gegen 100^0 schmilzt das Aspidosamin zu einer gelblichen Masse. Reaction stark alkalisch. Geschmack bitter.

Reactionen. Beim Kochen mit Ueberchlorsäure tritt eine fuchsinrothe, beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium eine dunkelblaue Färbung auf. Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunroth. Durch doppeltkohlensaures Natrium werden die Salzlösungen nicht gefällt. — Das Aspidosamin neutralisirt Salzsäure vollständig und bildet damit ein amorphes Salz. Die Lösung desselben giebt mit Rhodankalium einen flockigen, in Alkohol sehr leicht löslichen Niederschlag, mit Goldchlorid gelbe Flocken, mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung, mit Natriumplatinchlorid einen blassgelben, amorphen Niederschlag von $2(C_{22}H_{28}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 3H_2O$.

Hypoquebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (29). Der Aetherrückstand, aus welchem durch Ligroin das Aspidospermatin ausgekocht wurde, wird in essigsaurer Lösung mit Thierkohle behandelt und nach dem Uebersättigen mit Natronlauge das Hypoquebrachin mit reinem Aether ausgeschüttelt. Gelblicher Firniss, gegen 80^0 schmelzend, von bitterem Geschmack, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Starke Base. Die Salze sind amorph, von gelber bis brauner Farbe.

Reactionen. Beim Kochen mit Ueberchlorsäure färbt sich die Flüssigkeit fuchsinroth. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine anfangs farblose, aber bald violett werdende Lösung. Intensiver tritt diese Färbung bei Gegenwart von Molybdänsäure auf. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll kirschrothe Färbung, mit Goldchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich fast augenblicklich blauviolett färbt.

Quebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (19, 29).

Darstellung. Das bei der Gewinnung des Aspidospermins erhaltene salzsaure Quebrachin wird durch Umkrystallisiren gereinigt, durch kohlensaures Natrium das Alkaloid gefällt und aus siedendem Alkohol krystallisirt.

Eigenschaften. Zarte, farblose, wasserfreie Nadeln, die sich am Sonnenlicht allmählich gelb färben. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroin. Rechtsdrehend. $(\alpha)_D = +62{,}5^0$ für die Lösung in 97 % Alkohol bei $c = 2$ und $t = 15^0$. Geschmack bitter. Reaction stark alkalisch. Das Quebrachin schmilzt bei $214-216^0$ unter partieller Zersetzung.

Reactionen. Die Lösung in Ueberchlorsäure färbt sich beim Erwärmen gelb. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine zunächst farblose, allmählich blau werdende Lösung. Molybdänsäure, Bleisuperoxyd rufen in dieser Lösung eine prächtig blaue Färbung hervor, ebenso dichromsaures Kalium, bei welchem aber die Färbung später in Rothbraun übergeht. Die Salze krystallisiren im Allgemeinen gut.

Salzsaures Q., $C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl$. Flache Nadeln oder kleine sechsseitige Tafeln, in Weingeist und kaltem Wasser sehr schwer löslich. Mit Quecksilberchlorid giebt das Salz einen weissen, mit Goldchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag, mit Natriumplatinchlorid eine gelbe, amorphe Fällung von $2(C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl)PtCl_4 + 5H_2O$.

Jodwasserstoffsaures Q. wurde nur als harziger Niederschlag erhalten.

Schwefelsaures Q., $2(C_{21}H_{26}N_2O_3)SO_4H_2 + 8H_2O$. Grosse Würfel oder kurze Prismen, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol.

Sulfocyansaures Q. Ziemlich schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Oxalsaures Q., $2(C_{21}H_{26}N_2O_3)C_2O_4H_2$. Concentrisch gruppirte, kleine Nadeln, wasserfrei, in Wasser und Alkohol selbst beim Kochen sehr schwer löslich.

Weinsaures Q., $2(C_{21}H_{26}N_2O_3)C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Farblose, atlasglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Das citronensaure Salz, $2(C_{21}H_{26}N_2O_3)C_6H_8O_7$, bildet schwer lösliche, aus kleinen Nadeln bestehende Warzen.

Quebrachamin (29). Diese Base wurde nur einmal in sehr geringer Menge aus einer Quebrachorinde erhalten. Sie häufte sich beim Umkrystallisiren des rohen Aspidospermins in dessen alkoholischen Mutterlaugen an. Langgestreckte, farblose, atlasglänzende Blätter, wasserfrei, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser. Reaction alkalisch. Geschmack sehr bitter. Schmelzp. 142°. Die Reactionen sind denen des Quebrachins sehr ähnlich.

Von einer andern *Aspidosperma*-Art, als die Quebrachorinde, stammt die früher als »weisse Chinarinde von *Payta*« bezeichnete Rinde. In dieser fand HESSE (30) 1870 zwei Alkaloide, das *Paytin* und das *Paytanin*, welche damals den Chinabasen angereiht wurden, aber thatsächlich mit den Alkaloiden der Quebrachorinde nahe verwandt sind (29).

Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. Die Zusammensetzung des Paytins ist von HESSE anfänglich (30), durch die Formel $C_{21}H_{24}N_2O(+H_2O)$, später (31) durch $C_{21}H_{24}N_2O_2$, zuletzt wieder (32, 33, 29) durch die erstere Formel ausgedrückt worden.

Darstellung. Der Verdampfungsrückstand des weingeistigen Auszugs der Rinde wird mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die saure Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisirt und durch Jodkalium daraus das jodwasserstoffsaure Salz der Base gefällt.

Eigenschaften. Aus Alkohol oder Aether abgeschieden bildet das Paytin schöne, farblose Krystalle. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Ammoniak als zunächst amorpher, flockiger Niederschlag gefällt, der bald krystallinisch wird. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroleumäther, sehr wenig in Wasser, Kalilauge und Ammoniak. Bei 156° schmilzt es zu einer farblosen, amorph erstarrenden Masse. Es schmeckt bitter und wirkt nicht giftig. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und ist linksdrehend. $(\alpha)_D = -49{,}5$ (für $c = 0{,}4542$) (31).

Reactionen. Chlorkalklösung färbt die saure Lösung der Base dunkelroth, dann für einen Augenblick blau, worauf sich aus der blassgelb werdenden Lösung ein weisser, amorpher Körper ausscheidet. Concentrirte Salpetersäure löst das Paytin anfangs farblos; die Lösung färbt sich bald granatroth, endlich gelb. Goldchlorid wird reducirt.

Salze (30). Salzsaures Paytin. Farblose, wasserfreie Prismen, bei 15° in 16,6 Thln. Wasser löslich. Jodwasserstoffsaures P., farblose Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Jodkaliumlösung. Salpetersaures P., farblose Nadeln. Schwefelsaures und oxalsaures P. sind leicht löslich und scheinen nicht zu krystallisiren. Chromsaures P. Gelber, amorpher Niederschlag; in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich. Pikrinsaures P. Schön gelbe, amorphe Flocken.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{24}N_2O \cdot HCl)PtCl_4$, entsteht selbst aus verdünnter Lösung in der Kälte als dunkelgelber, amorpher, sehr leicht veränderlicher Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Salzsäure mit braunrother, bald in Blau übergehender Farbe löst.

Das Quecksilberdoppelsalz ist ein gelbliches, amorphes Pulver.

Beim Erhitzen mit wenig Natronkalk liefert das Paytin einen in farblosen oder gelben Blättchen und Nadeln sublimirenden, stickstofffreien Körper, das Payton.

Paytamin (30, 31) ist von HESSE das amorphe Alkaloid genannt, welches das Paytin in der *Payta*-Rinde begleitet, die gleiche Zusammensetzung besitzt wie das Paytin und aus diesem durch Umlagerung zu entstehen scheint (29). Es ist leicht löslich in Aether und wird aus seinen Salzlösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Mit Goldchlorid färbt es sich, wie das Paytin, purpurroth. Es scheint keine krystallisirbare Salze zu bilden und kein Payton zu liefern.

Gelsemin, $C_{22}H_{28}N_2O_4$ (21). Alkaloid aus dem Wurzelstock des in Nord-Amerika ein-

heimischen Strauches *Gelsemium sempervirens* PERS. (*G. nitidum* MICHAUX). Es wurde zuerst 1870 von WORMSLEY (20) dargestellt, später von ROBBINS (21) näher untersucht.

Darstellung. Die Wurzel wird mit 50 proc. Weingeist ausgezogen, der Auszug concentrirt und die von der harzigen Ausscheidung getrennte Flüssigkeit durch Fällen mit Bleiessig von Aesculin (WORMSLEY's »Gelseminsäure«) befreit. Das mit Schwefelwasserstoff behandelte, noch saure Filtrat schüttelt man mit Aether aus, dampft die wässrige Flüssigkeit etwas ein und fällt mit Kalilauge. Der Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kalilauge übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet (21). FREDIGKE (22) erhielt eine Ausbeute von 0,49 ‰.

Eigenschaften. Amorphe, spröde Masse von stark alkalischer Reaction und intensiv bitterem Geschmack, schon unter 100° schmelzend, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Sehr giftig.

Reactionen. Mit concentrirter Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium entsteht eine kirschrothe, wenig in's Violette spielende Färbung. Besonders charakteristisch ist die hell kirschrothe Färbung, welche bei Anwendung von Ceroxyduloxyd anstatt des dichromsauren Kaliums auftritt. Durch die allgemeinen Fällungsmittel für Alkaloide, auch durch dichromsaures Kalium, Rhodankalium und die Blutlaugensalze, aber nur bei grösserer Concentration durch Gerbsäure, werden in den Lösungen der Gelseminsalze Niederschläge erzeugt.

Die Salze sind, soweit untersucht, nicht krystallisirbar.

Salzsaures G.: $C_{22}H_{38}N_2O_4 \cdot HCl$.

Platindoppelsalz: $2(C_{22}H_{38}N_2O_4 \cdot HCl)PtCl_4$.

Conessin. Alkaloid der in Ost-Indien, früher auch in Europa als Heilmittel benutzten Conessirinde (von *Wrightia antidysenterica* R. BR.). Von HAINES 1858 in Form eines braungelben Harzes gewonnen und später Conessin genannt (23), von STENHOUSE (24) 1864 aus den Samen desselben Baumes als weisses, amorphes, sehr bitter schmeckendes Pulver dargestellt und als Wrightin bezeichnet. Nach HAINES' Analyse der Base und ihres Platindoppelsalzes ist die Zusammensetzung des Conessins etwa $C_{18}H_{21}NO_{\frac{1}{2}}$ oder $C_{12\frac{1}{2}}H_{22}NO_{\frac{1}{2}}$. GREENISH (25) hält Conessin und Wrightin für verschieden.

Oleandrin. Von LUKOWSKY 1861 (26) aus den Blättern von *Nerium Oleander* L. isolirt, worin es von einem zweiten Alkaloid, dem »Pseudocurarin« begleitet sein soll. Der eingedampfte wässrige Auszug der Blätter wurde mit Gerbsäure genau ausgefällt, der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser gewaschen und kurze Zeit mit wässriger Gerbsäurelösung behandelt, welche das gerbsaure Pseudocurarin löste. Das zurückbleibende gerbsaure Oleandrin wurde in Aether aufgenommen, durch Behandlung dieser Lösung mit Aetzkalk von Gerbsäure und Chlorophyll befreit, und das Filtrat verdunstet. Das Oleandrin blieb amorph zurück und gab unkrystallisirbare Salze. —

BETTELLI (27) gewann es nach demselben Verfahren als undeutlich krystallinisches, gelbliches Pulver, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform und fetten Oelen, bei 56° erweichend, bei 70—75° ein grünliches Oel bildend, welches sich oberhalb 170° bräunt. Beim Erhitzen auf 240° verlor es seine Löslichkeit in Wasser und seine Giftigkeit, während die weingeistige Lösung noch die allgemeinen Alkaloidreactionen gab. Das salzsaure Salz ist krystallisirbar. Seine Lösung wird durch Gold- und Platinchlorid gefällt. —

Nach FINOCCHI (28) wird das Oleandrin seiner sauren wässrigen Lösung durch Aether entzogen wie das Colchicin. In seinen Lösungen erzeugen Phosphormolybdänsäure und Kaliumcadmiumjodid weisse, amorphe Niederschläge; Jod-Jodkalium fällt orangegelb; der durch Gerbsäure erzeugte weisse Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Pikrinsäure fällt gelb. Ferridcyankalium wird schnell reducirt. —

Eins der von SELMI aus gefaulten Leichentheilen isolirten Ptomaïne gleicht in seinen Eigenschaften, Reactionen und physiologischen Wirkungen so vollständig dem Oleandrin, dass FINOCCHI an die Identität der Basen glaubt. Das »Pseudocurarin« hält BETTELLI für ein Gemenge indifferenter Pflanzenbestandtheile mit etwas Oleandrin.

Inëin (HARDY u. GALLOIS, Bull. soc. chim. (2) 27, pag. 247.) Krystallisirbares, nicht giftiges Alkaloid aus den Haaren der Samenkrone von *Strophantus hispidus* DEC. Das in den zur Be-

reitung des *Inée*-Pfeilgifts dienenden Samen enthaltene, sehr giftige »Strophantin« ist stickstofffrei und nicht basisch.

Alkaloide der Pereirorinde. Aus der Pereirorinde, einer brasilianischen als Fiebermittel angewandten Drogue, welche nach PECKOLT von *Geissospermum Vellosii,* nach BAILLON von einer besonderen Species *G. laeve* abstammt, wurde zuerst von CORREA DOS SANTOS ein als Pereirin bezeichnetes amorphes Alkaloid erhalten, dessen Existenz GOOS 1838 bestätigte (34). PERETTI (35) beobachtete später ein krystallinisches Alkaloid. Die ausführlichen Untersuchungen von HESSE (36) führten zur Isolirung zweier Alkaloide, des Geissospermins und des Pereirins, ausser welchen die Existenz eines dritten (desjenigen von PERETTI?) wahrscheinlich gemacht wurde.

Darstellung. Die Rinde wird mit Weingeist ausgekocht, der Verdunstungsrückstand mit Soda übersättigt und mit viel Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit schüttelt man mit essigsäurehaltigem Wasser, destillirt den Aether grösstentheils ab, trennt den Rest von der braunen essigsauren Lösung und schüttelt letztere nun mit wenig reinem Aether und überschüssigem Ammoniak. Dabei wird das Geissospermin krystallinisch abgeschieden, während Pereirin im Aether gelöst bleibt. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich krystallinische Körner ab, die anscheinend wesentlich aus einem dritten Alkaloid bestehen. Die zähe Mutterlauge enthält das Pereirin.

Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ (36). Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Fällung aus seinem krystallisirten schwefelsauren Salz rein gewonnene Geissospermin bildet kleine farblose Prismen. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und reinem Aether. Reaction alkalisch. Das krystallisirte Alkaloid enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches es bei 100° unter Gelbfärbung verliert. Es schmilzt darauf unter theilweiser Zersetzung gegen 160°. Linksdrehend. $(\alpha)_D = -93,37$ für die Lösung des krystallisirten Alkaloids in 97 proc. Alkohol bei $c = 1,5$ und $t = 15°$.

Reactionen. Ammoniak, kohlensaure oder ätzende Alkalien fällen das Geissospermin aus seinen Salzlösungen selbst bei sehr grosser Verdünnung als anfangs amorphen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Phosphorwolframsäure giebt bei grösserer Verdünnung als 1:2000 nur auf Zusatz von Salpetersäure noch eine Fällung. Concentrirte Salpetersäure löst mit purpurrother beim Erhitzen in Orangegelb übergehender Farbe. Die anfangs farblose Lösung in reiner, concentrirter Schwefelsäure färbt sich bald vorübergehend blau. Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure giebt sofort eine bleibende dunkelblaue Färbung. Beim Erhitzen des Alkaloids mit wenig Natronkalk sublimirt eine in Aether leicht lösliche Substanz in blassgelben Blättchen, die sich in Salpetersäure ohne Färbung lösen.

Salze. Salzsaures G. ist amorph, leicht löslich. Es giebt mit Goldchlorid einen braunen, amorphen Niederschlag, mit Platinchlorid einen nur bei grosser Verdünnung krystallinischen, blassgelben Niederschlag, der erst bei 130° wasserfrei wird und dann die Zusammensetzung $2(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4$ besitzt.

Schwefelsaures G. krystallisirt aus der mit Schwefelsäure neutralisirten heissen, alkoholischen Lösung des Alkaloids in sternförmig gruppirten Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Oxalsaures G. scheidet sich aus seiner verdunstenden alkoholischen Lösung in mikroskopischen Nadeln ab.

Pereirin (36). Die bei der Darstellung des vorigen Alkaloids erhaltene Lösung des unreinen Pereirins wird schliesslich ganz verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst, die Lösung durch Thierkohle möglichst entfärbt und mit Ammoniak gefällt. Grauweisses Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, fast unlöslich in Wasser, gegen 124° zu einer rothen Masse schmelzend. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother, Schwefelsäure mit violettrother Farbe. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet das Pereirin amorphe, auch in Alkohol leicht lösliche Salze. HESSE hält die Formel $C_{19}H_{24}N_2O$ für wahrscheinlich.

Strychnaceae.*)

Strychnosbasen. In verschiedenen Arten der Gattung *Strychnos* kommen neben einander Strychnin und Brucin vor. Die Angaben über ein drittes

*) 1) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. 10, pag. 142. 2) Dies., Ebend. 26, pag. 44. 3) Dies., Journ. de Pharm. 8, pag. 305. 4) DUMAS u. PELLETIER, Ann. chim. phys. 24, pag. 179.

Alkaloid (Igasurin) scheinen nicht begründet zu sein. Das Curarin ist ein Bestandtheil des Curare-Pfeilgifts und stammt höchst wahrscheinlich ebenfalls aus einer Strychnos-Art. Diesen Alkaloiden ist endlich dasjenige der den Strychnos-Arten jedenfalls nahestehenden Akazgapflanze anzureihen.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. PELLETIER und CAVENTOU entdeckten 1818 das Strychnin in den St. Ignatiusbohnen (Samen von *Strychnos Ignatii* BERG) und

5) PELLETIER, Ann. chim. phys. 63, pag. 165. 6) MERCK, TROMMSDORFF's Journ. Pharm. 20, 1, pag. 134. 7) LIEBIG, Poggend. Ann. 21, pag. 21, 487. 8) Ders., Ann. 26, pag. 58. 9) REGNAULT, Ann. 26, pag. 17, 35. 10) DUFLOS, Schweigg. Journ. 62, pag. 68. 11) NICHOLSON u. ABEL, Ann. 71, pag. 79. 12) SCHÜTZENBERGER, Ann. 108, pag. 350. 13) BERZELIUS' Lehrb. d. Chem. III. Aufl. 6, pag. 296. 14) HENRY, Journ. de Pharm. (2) 8, pag. 401. 15) CORRIOL, Ebend. 11, pag. 492. 16) ROBIQUET, Ebend. 11, pag. 580. 17) HENRY, Ebend. 16, pag. 752. 18) FERRARI, Schweigg. Journ. 40, pag. 492. 19) KENNGOTT, Poggend. Ann. 95, pag. 613. 20) SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 516. 21) BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (3) 9, pag 228. 22) HOORWEG, Ann. 166, pag. 76. 23) ELDERHORST, Ann. 74, pag. 77. 24) BÖDEKER, Ann. 71, pag. 62. 25) LANGLOIS, Ann. 83, pag. 153. 26) DESCLOIZEAUX, Poggend. Ann. 102, pag. 474. 27) RAMMELSBERG, Ber. 1881, pag. 1231. 28) HOW, Pharm. Centralbl. 1855, pag. 95. 29) HORSLEY, Pharm. J. Trans. 16, pag. 177. 30) ANDERSON, Ann. 66, pag. 55. 31) CERESOLI, Journ. de Pharm. (4) 1, pag. 343. 32) CHIAPPERO, Arch. Pharm. (2) 115, pag. 94. 33) DOLLFUS, Ann. 65, pag. 221. 34) ARPPE, Journ. pr. Chem. 53, pag. 331. 35) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 38, pag. 437. 36) KARMRODT, Ann. 81, pag. 170. 37) GRÄFINGHOFF, Journ. pr. Chem. 95, pag. 229. 38) GALLETLY, Chem. Centralbl. 1856, pag. 607. 39) GROVES, Pharm. J. Trans. 18, pag. 181. 40) JÖRGENSEN, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 619. 41) BRANDIS, Ann. 66, pag. 269. 42) SCHWARZENBACH, Viertelj. Pharm. 8, pag. 518. 43) LEE, Ber. 1871, pag. 789. 44) PELLETIER, Ann. 29, pag. 48. 45) LAURENT, Ann. 69, pag. 14. 46) REGNAULT, Ann. 29, pag. 61. 47) HERAPATH, Chem. Centralbl. 1856, pag. 32. 48) TILDEN, Journ. pr. Ch. 96, pag. 371. 49) JÖRGENSEN, Journ. pr. Ch. (2) 3. pag. 145, 328. 50) SHENSTONE, Chem. soc. J. 1881, pag. 453. 51) SCHIFF, Gazz. chim. ital. 8, pag. 82. 52) ROUSSEAU, Journ. chim. méd. (2) 10, pag. 1. 53) GAL u. ETARD, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 98. 54) HOFMANN, Ber. 1868, pag. 81. 55) SCHMIDT, Ann. 180, pag. 287. 56) HOFMANN, Ber. 1877, pag. 1087. 57) SCHMIDT, Ber. 1877, pag. 1288. 58) BECKETT u. WRIGHT, Chem. soc. J. 1876, pag. 652. 59) RÖMER, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 435. 60) MESSEL, Ebend. 1871, pag. 571. 61) KONRAD, Mitth. HILGER's Laborat. 1874, pag. 1. 62) STAHLSCHMIDT, Poggend. Ann. 108, pag. 513. 63) HOW, Ann. 92, pag. 338. 64) MÉNÉTRIÈS, Journ. pr. Ch. 85, pag. 230. 65) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. 12, pag. 118. 66) PALM, Viertelj. Pharm. 11, pag. 552. 67) VARRENTRAPP u. WILL, Ann. 39, pag. 258. 68) STRECKER, Ann. 91, pag. 87. 69) SHENSTONE, Pharm. J. Trans. (3) 7, pag. 652; 9, pag. 154. 70) SCHMIDT, Ber. 1877, pag. 838. 71) OUDEMANS, Ann. 166, pag. 69. 72) PELLETIER, Ann. 22, pag. 113. 73) STENHOUSE, Ann. 129, pag. 25. 74) HINTERBERGER, Ann. 82, pag. 313. 75) GERHARDT, Compt. rend. des trav. chim. 1845, pag. 113. 76) LIEBIG, Ann. 57, pag. 94. 77) LAURENT, Ann. chim. phys. (3) 22, pag. 463. 78) ROSENGARTEN, Ann. 65, pag. 111. 79) STRECKER, Ann. 91, pag. 76. 80) BAUDRIMONT, Journ. de Pharm. (4) 10, pag. 58. 81) RÖHRE, Ber. 1878, pag. 741. 82) LINDO, Chem. news 37, pag. 98. 83) Ders., Ebend. 38, pag. 145. 84) BAUMERT, Ann. 70, pag. 339. 85) MERCK, Ebend., pag. 341. 86) WANKLYN u. CHAPMAN, Zeitschr. Ch. 1868, pag. 535. 87) SONNENSCHEIN, Ber. 1875, pag. 212. 88) COWNLEY, Pharm. J. Trans. (3) 6, pag. 841. 89) CLAUS u. RÖHRE, Bér. 1881, pag. 765. 90) CLAUS u. GLASSNER, Ber. 1881, pag. 773. 91) SHENSTONE, Chem. news 43, pag 289. 92) GUNNING, Journ. pr. Ch. 67, pag. 46. 93) SCHAD, Ann. 118, pag. 207. 94) DESNOIX, Journ. de Pharm. (3) 25, pag. 202. 95) ROULIN u. BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. 39, pag. 24. 96) PELLETIER u. PETROZ, Ebend. 40, pag. 213. 97) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 8, pag. 402; 10, pag. 555. 98) BUCHNER, N. Repert. Pharm. 10, pag. 167. 99) PREYER, Zeitschr. Ch. 1865, pag. 381. 100) LIEBIG, Arch. Pharm. (2) 110, pag. 26. 101) DRAGENDORFF, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 28. 102) SACHS, Ann. 191, pag. 254. 103) FLÜCKIGER, N. Repert. Pharm. 22, pag. 65. 104) GOLDSCHMIDT, Ber. 1882, pag. 1977.

fanden dasselbe später auch in den Brechnüssen oder »Krähenaugen« (Samen von *Strychnos nux vomica* L.) in der von demselben Baume stammenden, sogenannten falschen Angusturarinde, im Schlangenholz (Wurzel von *Strychnos colubrina* L.) und in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieute* LESCH., sowie dem daraus auf den Molukken und den Sundainseln bereiteten Pfeilgift, dem Upas-Tieute oder Upas-Radja (1, 2). Es ist überall von grösseren oder kleineren Mengen Brucin begleitet. In den Brechnüssen und den Ignatiusbohnen sind nach PELLETIER und CAVENTOU die Alkaloide an eine eigenthümliche Säure, die »Igasursäure« gebunden, die indess mit Aepfelsäure identisch zu sein scheint.

Nachdem die Analysen des Strychnins anfänglich zu Formeln geführt hatten, die jetzt durch $C_{15}H_{16}NO_{1\frac{1}{2}}$ (7), $C_{22}H_{22}N_2O_{2\frac{1}{2}}$ (8) (LIEBIG), $C_{21\frac{1}{2}}H_{23}N_2O_2$ (9) (REGNAULT) wiederzugeben wären, wurde die später von REGNAULT vorgeschlagene Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (46) von NICHOLSON und ABEL (11) durch Analysen des Alkaloids und zahlreicher Salze bestätigt und seitdem allgemein adoptirt.

Die Annahme von SCHÜTZENBERGER (12), dass das Strychnin ein Gemenge von drei verschiedenen Basen sei, hat keine Bestätigung gefunden, bis in neuester Zeit wieder CLAUS und GLASSNER (90), zu der Vermuthung geführt wurden, dass ausser dem Strychnin mit 21 Kohlenstoffatomen im Molekül wenigstens noch eins mit 22 Kohlenstoffatomen vorkomme.

Darstellung. Als Material dienen fast immer die Brechnüsse, die leichter zugänglich sind, als die allerdings an Strychnin reicheren Ignatiusbohnen. Die geraspelten Brechnüsse werden wiederholt mit 40 % Weingeist digerirt, die durch Destillation und Eindampfen bis zum Gewicht der angewandten Brechnüsse concentrirten Auszüge mit essigsaurem Blei ausgefällt und das Filtrat nach weiterem Eindampfen auf die Hälfte mit $\frac{1}{80}$ vom Gewicht der Brechnüsse an gebrannter Magnesia längere Zeit unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und mehrmals mit 80 % Weingeist ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterlassen die Auszüge ein unreines Gemenge der beiden Alkaloide. Durch kalten 40 % Weingeist wird daraus das Brucin neben färbenden Verunreinigungen ausgezogen und das Strychnin schliesslich durch Umkrystallisiren aus siedendem 85 % Weingeist gereinigt. (WITTSTEIN.)

Anstatt die Brechnüsse mit Weingeist zu extrahiren, kann man sie auch mit Wasser auskochen und den schleimigen, nicht colirbaren Auszug durch mehrwöchentliches Stehen bei etwa 30° sich klären lassen, um ihn dann wie nach der vorigen Methode weiter zu verarbeiten. (WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 15, pag. 19.) Ueber andre Darstellungsweisen vergl. 10, 13—18. HORSLEY empfiehlt, das Strychnin zur Reinigung von Brucin aus stark essigsaurer Lösung durch dichromsaures Kalium zu fällen und den Niederschlag durch Ammoniak zu zerlegen. PELLETIER und CAVENTOU gewannen aus den Brechnüssen 0,28 bis 0,4 % Strychnin, WITTSTEIN 0,47 %, PETTENKOFER 0,53 %, WITTSTOCK erhielt 0,52 % salpetersaures Strychnin. DRAGENDORFF (Zeitschr. Chem. 1866, pag. 27) gab eine Methode zur Bestimmung der Alkaloide in den Brechnüssen an und fand nach derselben die Summe von Strychnin und Brucin im Durchschnitt zu 2,35 %.

Das Verhältniss vom Strychnin zum Brucin scheint innerhalb weiter Grenzen zu schwanken. DUFLOS erhielt ungefähr 1½ mal soviel Strychnin wie Brucin, MERCK im Durchschnitt 0,628 % Strychnin auf 0,125 % Brucin, während Andere mehr Brucin als Strychnin erhielten.

In den Ignatiusbohnen fanden PELLETIER und CAVENTOU 1,5 %, PETTENKOFER 1,4 % Strychnin. Das Brucin tritt hier sehr zurück. Die Samen von *Strychnos Tieute*, in denen 1,47 % Strychnin gefunden wurden, enthalten nur Spuren von Brucin. (MOENS, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 288.) Dagegen enthält die falsche Angusturarinde und nach VAN BERLEKOM (Zeitschr. Chem. 1866, pag. 443) auch das Schlangenholz viel mehr Brucin als Strychnin.

Eigenschaften. Das Strychnin krystallisirt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in wasserfreien, farblosen Krystallen des rhombischen Systems von octaëdrischem oder prismatischem Habitus (19, 20). Wird eine verdünnte, kalte, wässrige Lösung eines Strychninsalzes mit Ammoniak versetzt, so scheiden sich lange, zarte, vierseitige Prismen aus, welche JAHNS (Arch. Pharm. (3) 15,

pag. 185) für ein Hydrat des Strychnins hält. Beim Pressen oder nach dem Absaugen verwandeln sie sich schnell in kleine octaëdrische Krystalle. Bei heisser Fällung entstehen derbere, vierseitige Prismen, die sich nicht nachträglich verändern.

Das Strychnin schmilzt unter 300° ohne Zersetzung und lässt sich bei vorsichtigem weiteren Erhitzen z. Th. unverändert sublimiren. (HELLWIG, Zeitschr. analyt. Ch. 3, pag. 46,) Es bedarf zur Lösung 6667 Thle. kalten und 2500 Thle. siedenden Wassers. (PELLETIER und CAVENTOU.) Ammoniak und Alkalien erhöhen die Löslichkeit nicht. In völlig absolutem Alkohol ist es unlöslich (MERCK), löst sich dagegen in 120 Thln. kaltem und schon in 10 Thln. siedendem Weingeist vom spec. Gewicht 0,863 (WITTSTEIN). Nach DRAGENDORFF (Zeitschr. Chem. 1866, pag. 27) lösen bei gewöhnlicher Temperatur 100 Thle. Benzol 0,607 Thle., Amylalkohol 0,55 Thle., käuflicher Aether 0,08 Thle., 95 % Alkohol 0,936 Thle. krystallisirtes Strychnin. In absolutem Aether ist das Strychnin ganz unlöslich. Fette Oele lösen nur sehr wenig, reichlicher ätherische Oele. Chloroform löst nach PETTENKOFER 20 % Strychnin.

Die Lösungen besitzen einen ausserordentlich intensiven, bitteren, schliesslich etwas metallischen Geschmack, der an einer wässrigen Lösung von 1 : 600 000 noch deutlich bemerkbar ist. Das Strychnin wirkt linksdrehend. BOUCHARDAT bestimmte in weingeistiger Lösung $(\alpha)_D = -132{,}07°$ (21). Nach HOORWEG (22) wird dieses Drehungsvermögen durch die Natur des Lösungsmittels in hohem Grade beeinflusst. In den Salzen ist es geringer (21).

Das Strychnin gehört zu den heftigst wirkenden Giften, und zwar ruft es in toxischen Dosen Tetanus hervor. Das kleinste Quantum seines Sulfats, welches auf erwachsene Menschen tödtlich wirkend beobachtet wurde, betrug 0,015 bis 0,03 Gramm.

Reactionen. Von Salpetersäure wird reines Strychnin nicht gefärbt. (Unterschied von Brucin.) Concentrirte Schwefelsäure löst ebenfalls ohne Färbung. Dieser Lösung wird durch Zusatz verschiedener oxydirend wirkender Substanzen eine blaue oder blauviolette Färbung ertheilt, die bald in Roth und schliesslich je nach der Wahl des Oxydationsmittels in andere Färbungen übergeht. Als Oxydationsmittel wurde bei dieser für die Erkennung des Strychnins wichtigen Reaction von MARCHAND (Journ. de Pharm. [3] 4, pag. 200, Journ. pr. Chem. 44, pag. 249) Bleisuperoxyd (und Salpetersäure) angewandt. OTTO ersetzte dieses durch das meistens benutzte dichromsaure Kalium. (Journ. pr. Chem. 38, pag. 511.) Auch Ferridcyankalium (DAVY, Ann. 88, pag. 402), Mangansuperoxyd (ERDMANN, Ann. 120, pag. 188), Nitroprussidnatrium (HORSLEY, Zeitschr. anal. Ch. 1, pag. 515), Ceroxyduloxyd (SONNENSCHEIN, Zeitschr. anal. Ch. 9, pag. 494) wirken ähnlich. Besonders rein tritt die Blaufärbung hervor, wenn gefälltes chromsaures Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wird (29). Das Verhalten des Strychnins gegen verschiedene andere Oxydationsmittel (Jodsäure, Chlorsäure, schwefelsaures Manganoxyd u. s. w.) wurde schon von LEFORT beschrieben (Journ. de Pharm. [3] 21, pag. 173). Mit einer Lösung von Jodsäure in Schwefelsäure färbt sich Strychnin in charakteristischer Weise gelb, dann ziegelroth und nach einiger Zeit lebhaft violettroth. (SELMI, Ber. 1878, pag. 1692.) WENZELL wendet die grüne Lösung von 1 Thl. Kaliumpermanganat in 2000 Thln. Schwefelsäure als färbendes Reagens an. (Zeitschr. anal. Ch. 1871, pag. 226.) Die Farbenreactionen des Strychnins sind z. Th. von ausserordentlicher Empfindlichkeit. Mittelst chromsaurem Kalium oder Ferridcyankalium vermochten DE VRIJ und VAN DER BURG (Viertelj. Pharm. 6, pag. 543) noch 0,001 Milligr. Strychnin nachzuweisen, und dieselbe Empfindlichkeit giebt SONNENSCHEIN für die Reaction mit Ceroxyduloxyd an. Durch verschiedene leicht oxydirbare Stoffe werden die genannten Reactionen des Strychnins beeinträchtigt, resp. verhindert. Von den Alkaloiden zählt namentlich das Morphin zu solchen störenden Stoffen. (BRIEGER, Jahrb. Pharm. 20, pag. 87. REESE, Jahresber. 1861, pag. 871.) Von etwa vorhandenem Morphin lässt sich das Strychnin durch Lösen in Petroleumäther befreien. (DRAGENDORFF.)

Zur angenäherten Trennung von Brucin, welches übrigens erst in grösserer Menge die Strychninreactionen beeinträchtigt, schlägt FLÜCKIGER vor, die Zersetzung des essigsauren Strychnins beim Eintrocknen seiner Lösung zu benutzen. Essigsaures Brucin wird dabei fast garnicht zersetzt und lässt sich fast vollständig wieder in Lösung bringen, während Strychnin zurückbleibt. (Arch. Pharm. 206, pag. 404.) Curarin giebt mit concentrirter Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium u. s. w. wie das Strychnin eine blauviolette Färbung, die übrigens beständiger ist. Es unterscheidet sich vom Strychnin dadurch, dass es sich schon mit Schwefelsäure roth färbt, kann auch durch Wasser oder Benzol leicht vom Strychnin getrennt werden. (FLÜCKIGER, N. Jahrb. Pharm. 39, pag. 197.)

Eine sehr ähnliche Reaction wie das Strychnin giebt das Quebrachin mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium. Es unterscheidet sich vom Strychnin durch seine abweichende physiologische Wirkung und dadurch, dass seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure sich allmählich blau färbt. (Ber. 1880, pag. 2309.) Die ähnliche, aber reiner blaue und viel beständigere Färbung, welche Anilin mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium liefert, tritt nur mit wasserhaltiger Schwefelsäure oder bei nachträglichem Wasserzusatz auf und geht bei weiterem Verdünnen mit Wasser, wobei die Strychninfärbung verschwinden würde, durch Violett in ein ziemlich beständiges Kirschroth über.

Durch Alkalien oder Ammoniak wird das Strychnin aus seinen Salzlösungen krystallinisch gefällt. Der in verdünnten Lösungen durch Ammoniak erzeugte Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss desselben auf, um sich nach einiger Zeit in Nadeln wieder abzuscheiden. Da das Strychnin in kohlensäurehaltigem Wasser ziemlich löslich ist, werden seine verdünnten, sauren Lösungen durch doppelt kohlensaure Alkalien nicht gefällt. Eine Lösung von Jod in Jodkalium oder Weingeist fällt Strychninsalzlösungen noch bei grosser Verdünnung (1:15000 nach BAUER, Arch. Pharm. 205, pag. 289) mit kermesbrauner Farbe. Dichromsaures Kalium giebt in nicht zu verdünnten Lösungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Mit überchlorsaurem Kalium, Rhodankalium, Quecksilberchlorid, Kaliumplatincyanür entstehen weisse, krystallinische Fällungen. Platinchlorid erzeugt bis zur Verdünnung 1:1000 einen gelbweissen, in siedendem Alkohol schwer löslichen und daraus in glänzenden Schuppen sich abscheidenden Niederschlag. Der durch Goldchlorid hervorgerufene Niederschlag ist schmutzig gelb, amorph, leicht löslich in Alkohol, woraus er mit orangegelber Farbe krystallisirt, aber in Wasser so unlöslich, dass er noch bei der Verdünnung 1:10000 sich bildet. Der ebenfalls noch bei erheblicher Verdünnung entstehende Pikrinsäureniederschlag wird allmählich krystallinisch. Kaliumquecksilberjodid giebt einen dichten, weissen Niederschlag und trübt noch eine Auflösung von 1:150000. Phosphormolybdänsäure fällt gelblich weiss und zwar noch bei einer Verdünnung von 1:14000. (DRAGENDORFF.) Durch Gerbsäure entsteht in Lösungen von 1:3000 noch ein starker, weisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag.

Für die Abscheidung des Strychnins aus organischen Gemengen bei gerichtlich chemischen Analysen ist seine Schwerlöslichkeit in Aether, seine Leichtlöslichkeit in Amylalkohol, Petroleumäther und Benzol zu berücksichtigen. (Vergl. u. A. MASING, Beitr. z. ger. chem. Nachweis. v. Strychnin. Dorpat 1868.)

Bei seiner bemerkenswerthen Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnissprocesse lässt sich das Strychnin noch nach langer Zeit in verwesenden thierischen Stoffen nachweisen. (CLOETTA, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 318; RIECKHER, Viertelj. Pharm. 17, pag. 189; HEINTZ, Arch. Pharm. (2) 146, pag. 126.) Die Bestätigung des chemischen Nachweises durch die physiologische Wirkung — namentlich auf Frösche ist bei dem Strychnin von besonders grosser Bedeutung.

Salze. Das Strychnin ist eine starke, einsäurige Base und bildet mit den meisten Säuren gut krystallisirende Salze.

Salzsaures Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ (1, 11), krystallisirt in flachen Nadeln oder Prismen, die schon im Vacuum über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren. Löslich in 50 Thln. kaltem Wasser $(\alpha)_D = -28{,}18$ (21).

Jodwasserstoffsaures St. (5, 6, 11) ist wasserfrei, schwer löslich in Wasser, so dass es durch Fällung mittelst Jodkalium als krystallinischer Niederschlag erhalten werden kann. Aus Weingeist, worin es leichter löslich ist, kryrtallisirt es in vierseitigen Nadeln.

Saures fluorwasserstoffsaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 4HFl + 2H_2O$ (23), krystallisirt

beim Verdunsten einer Lösung von Strychnin in wässriger Flusssäure in vierseitigen Prismen des rhombischen Systems, reagirt sauer und ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich.

Salpetersaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot NO_3H$ (1, 11), das medicinisch am meisten gebräuchliche Salz, ist in kaltem Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt aus einer Auflösung der Base in warmer, verdünnter Salpetersäure in büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln. Nahe über 100° färbt es sich gelb; in höherer Temperatur bläht es sich auf, verpufft schwach und wird verkohlt $(\alpha)_D = -29{,}25$ (21).

Ueberchlorsaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot ClO_4H + H_2O$ (24). Kleine, glasglänzende, rhombische Prismen, bei 170° wasserfrei werdend, bei stärkerem Erhitzen explodirend. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen unter Rothfärbung.

Ueberjodsaures St. (24, 25), krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in grossen, sechsseitigen Prismen.

Schwefelsaures St., (1, 7, 11, 20, 26, 27) $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)SO_4H_2 + 5H_2O$ krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung in langen, dünnen Prismen. Die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstende Lösung liefert das Salz mit $6H_2O$ in durchsichtigen Quadratoctaëdern. Das Salz war das erste und ist noch jetzt ausser dem regulären Amylamin-Alaun das einzige bekannte Beispiel einer Substanz, welche sowohl im krystallisirten, wie im gelösten Zustande Drehungsvermögen besitzt. BOUCHARDAT (21) bestimmte letzteres für die wässrige Lösung zu $(\alpha)_D = -25{,}58$.

Saures schwefelsaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$ (11, 27), krystallisirt in feinen Nadeln.

Unterschwefligsaures St., $2(C_{21}H_{22}N_2O_2) \cdot S_2O_3H_2 + 3H_2O$ (28), aus einer mit Schwefelammonium versetzten weingeistigen Strychninlösung an der Luft sich abscheidend, bildet grosse, rhombische Tafeln, die sich erst in 114 Thln. kaltem Wasser lösen und bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren.

Phosphorsaures St., $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)PO_4H_3 + 9H_2O$ (1, 30). Grosse, rechtwinklige, ziemlich schwer lösliche Tafeln.

Saures phosphorsaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot PO_4H_3 + 2H_2O$ (30) bildet lange, strahlenförmig gruppirte Nadeln, die sich schon in 5—6 Thln. kaltem Wasser lösen.

Arsenigsaures St. (31). An der Luft verwitternde Würfel.

Saures arsensaures St. $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot AsO_4H_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (32). Monokline Prismen.

Chromsaures St., $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)CrO_4H_2$ (11). In Wasser und Alkohol schwer löslicher Niederschlag, aus heissem Wasser in schönen, orangegelben Nadeln krystallisirend.

Saures chromsaures St. (29). Goldgelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in langen, orangerothen Nadeln krystallisirt.

Kohlensaures St. lässt sich nur durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Silber gewinnen (63). Es ist sehr unbeständig. Aus der Lösung von Strychnin in kohlensäurehaltigem Wasser scheidet sich die freie Base aus.

Sulfocyansaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot CNSH$ (33) (ARTUS. Ann. 20, pag. 193). In kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, aus heissem in Nadeln krystallisirend.

Essigsaures St. krystallisirt schwierig; ein übersaures soll besser krystallisirbar sein. (PELLETIER und CAVENTONU.)

Oxalsaures St. $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)C_2O_4H_2 + 4H_2O$ (11, 23). Lange flache Prismen.

Saures oxalsaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2O_4H_2$ (11) wurde ebenfalls krystallisirt erhalten.

Weinsaures St., $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)C_4H_6O_6 + 4H_2O$ (34, 11) erhielt ARPPE in zolllangen, glänzenden, an der Luft verwitternden Krystallen.

Saures weinsaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (34, 11) bildet feine, glänzende, luftbeständige Nadeln, die in Wasser etwas schwerer löslich sind, als das vorige Salz. Nach PASTEUR (35) krystallisirt das neutrale Salz der Rechtsweinsäure mit $7\frac{1}{2}$ Mol., das der Linksweinsäure mit 4 Mol. Wasser.

Hippursaures St. Amorphe, erst nach langer Zeit krystallinisch werdende Masse (23).

Mellithsaures St. Sehr schwer lösliche, büschelförmig vereinigte, seideglänzende Nadeln (36).

Doppelsalze. Salzsaures Strychnin-Zinkchlorid $2(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)ZnCl_2$ (37) scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung als ein aus kleinen, irisirenden, quadratischen

Tafeln bestehender Krystallbrei aus; beim Verdunsten jener Lösung bildet es glasglänzende Prismen mit 1 Mol. Wasser.

Die Cadmiumverbindung $2(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)CdCl_2$ (38) krystallisirt in kleinen Nadeln oder Prismen.

Strychnin-Quecksilberchlorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HgCl_2$ (11), scheidet sich aus den gemischten weingeistigen Lösungen von Strychnin und Quecksilberchlorid als krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist. Seine Lösung in Salzsäure liefert das salzsaure Strychnin-Quecksilberchlorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$ (11). In Wasser sehr schwer, in Weingeist leicht löslich und daraus in Nadeln krystallisirend. Es lässt sich auch aus einer salzsauren Strychninlösung durch Quecksilberchlorid fällen.

Schwefelsaures Strychnin-Quecksilberchlorid, $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)SO_4H_2 \cdot HgCl_2$ (11) wird durch Lösen von Strychnin-Quecksilberchlorid in warmer verdünnter Schwefelsäure erhalten. Undeutlich krystallinisch.

Jodwasserstoffsaures Strychnin-Quecksilberjodid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$ entsteht als krystallinische Fällung beim Zusammenbringen einer Lösung von Jodkalium und salzsaurem Strychnin mit einer solchen von Quecksilberchlorid (39), sowie beim Schütteln einer heissen weingeistigen Lösung von Strychnintrijodid mit Quecksilber (40). Unlöslich in Wasser, aus grossen Mengen siedendem Weingeist in hellgelben, glänzenden Tafeln krystallisirend. Aehnliche Doppeljodide entstehen aus dem Strychnintrijodid bei der Behandlung mit Zink oder Magnesium.

Strychnin-Quecksilbercyanid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot Hg(CN)_2$ (11), wird aus weingeistiger Strychninlösung durch überschüssiges Quecksilbercyanid in Form kleiner Prismen gefällt. In Wasser und Weingeist etwas löslich.

Salzsaures Strychnin-Quecksilbercyanid, $2(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)Hg(CN)_2$ (11) entsteht durch Fällung einer verdünnten, heissen Lösung von salzsaurem Strychnin mit Quecksilbercyanid. In heissem Wasser und Weingeist lösliche Nadeln. Eine zweite Verbindung: $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl + 2Hg(CN)_2$ erhielt BRANDIS auf ähnliche Weise in perlmutterglänzenden, rechtwinkligen Tafeln (41).

Das Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4$ (11) krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in glänzenden Schuppen.

Salzsaures Strychnin-Palladiumchlorür $2(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl)PdCl_2$ (11), dunkelbraune Nadeln.

Das Golddoppelsalz, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (11), fällt aus alkoholischer Lösung in hell orangegelben Nadeln nieder.

Cyanwasserstoffsaures Strychnin-Platincyanür, $2(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot CNH)Pt(CN)_2 + 2H_2O$ (42), entsteht auf Zusatz von Kaliumplatincyanür zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin als weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der aus Weingeist in Nadeln oder vierseitigen Prismen krystallisirt. — Auch mit salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt das Strychnin krystallisirbare Doppelsalze.

Ferrocyanwasserstoffsaures St., $4(C_{21}H_{22}N_2O_2)Fe(CN)_6H_4 + 8H_2O$ (41), wird als fast farbloser, krystallinischer Niederschlag oder bei grösserer Verdünnung in langen, hellgelben, rechtwinklig vierseitigen Prismen ausgeschieden. Seine Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Strychnin und der folgenden Verbindung.

Ferridcyanwasserstoffsaures St., $6(C_{21}H_{22}N_2O_2)Fe_2(CN)_{12}H_6 + 12H_2O$ (41), entsteht beim Vermischen heiss gesättigter Lösungen von Strychninsalz und Ferridcyankalium. Kleine, glänzende, goldgelbe Prismen.

Kobaltidcyanwasserstoffsaures St., $6(C_{21}H_{22}N_2O_2)Co_2(CN)_{12}H_6 + 8H_2O$ (43), durch Zersetzung von schwefelsaurem Strychnin mit Kobaltidcyankalium dargestellt, ist eine gut krystallisirbare, blassgelbe, ziemlich schwer lösliche Verbindung. Sie und die ebenfalls gut krystallisirbare Nickelverbindung $6(C_{21}H_{22}N_2O_2)Ni_2(CN)_{12}H_6 + 8H_2O$ wurden von LEE zur Bestimmung des Atomgewichts von Kobalt und Nickel benutzt.

Antimonweinsaures St., $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_4H_5(SbO)O_6$ (73), wurde durch Kochen von Brechweinsteinlösung mit Strychnin erhalten. Schwer lösliche, zerbrechliche Nadeln oder Blättchen.

Einwirkung der Halogene auf Strychnin. Chlor erzeugt in kalten, verdünnten Strychninsalzlösungen einen weissen, schaumigen, nicht basischen, äusserst bitter schmeckenden Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln, aus Aether in glänzenden Schuppen krystallisirt und für Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$, gehalten wird (44). (Vgl. RICHET u. BOUCHARDAT. Compt. rend. 91, pag. 990.) Wirkt das Chlor auf eine heisse, concentrirtere Lösung von salzsaurem Strychnin, so färbt sich diese rosenroth und setzt nach einiger Zeit eine harzige Masse ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält wesentlich Chlorstrychnin, $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$ (45), welches durch Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt wird. Es bildet Salze, welche denen des Strychnins an Giftigkeit gleichkommen.

Das schwefelsaure Chlorstrychnin, $2(C_{21}H_{21}ClN_2O_2)SO_4H_2+7H_2O$, ist krystallinisch.

Brom verhält sich gegen eine Lösung von salzsaurem Strychnin wie Chlor.

Das Bromstrychnin, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$ (45), ist ein weisser, aus Weingeist in Nadeln krystallisirender Niederschlag. Sein salzsaures Salz krystallisirt aus Weingeist in seideglänzenden Warzen. — Beim Zusammenreiben von Strychnin mit seinem halben Gewicht Jod und wenig Wasser entsteht neben jodwasserstoffsaurem Strychnin das Jodstrychnin, $4(C_{21}H_{22}N_2O_2)J_6$ (72, 46), welches nach Entfernung jenes Salzes durch heisses Wasser aus heissem Weingeist krystallisirt werden kann. Gelbe, dem Musivgold ähnliche Blättchen. Von Alkalien und verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze in Jod und Strychnin zerlegt.

Strychnintrijodid (Jodwasserstoffsaures Strychnindijodid), $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ \cdot J_2$ (5, 47—49), scheidet sich aus, wenn eine angesäuerte weingeistige Strychninlösnng mit Jodtinctur, oder eine wässrige Lösung von salpetersaurem Strychnin mit Jod-Jodkalium versetzt wird. Es bildet einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, dunkelbraunen Prismen des rhombischen Systems, mit bläulichem Metallglanz. Die Krystalle erscheinen im polarisirten Licht je nach der Axenstellung fast schwarz oder hellgelb, fast farblos. Sie lösen sich erst in 14000 Thln. Wasser von 15°, ziemlich leicht in heissem Alkohol, wenig in Chloroform, fast garnicht in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Durch Einwirkung von kalter, concentrirter Salpetersäure auf Strychnin entsteht unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffdioxyd eine auf Wasserzusatz sich abscheidende amorphe, Masse. Lösst man diese in Eisessig und fällt durch Wasserzusatz eine neutrale amorphe gelbe Verbindung aus, so wird aus dem Filtrat durch kohlensaures Natrium eine basische Substanz, anscheinend ein Nitrostrychnin gefällt (51). (Vergl. 1, 11) (GERHARDT. TRAITÉ 4, pag. 158). Das mit Salpetersäure behandelte Strychnin liefert beim Kochen mit Kalilauge flüchtige Basen. (ANDERSON. Anm. 75, pag. 80.)

Wird Strychnin mit concentrirter Salpetersäure anhaltend gekocht, so krystallisirt nach dem Abdampfen eine Säure von der Formel, $C_{16}H_{11}N_4O_{15}$, heraus, die erst oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt und rothe, amorphe Salze bildet (51).

Beim Kochen einer Lösung von sehwefelsaurem Strychnin mit salpetrigsaurem Kalium entwickelt sich Stickstoff. Ammoniak fällt dann einen hellgelben, flockigen Körper, der aus Alkohol krystallisirt zunächst durchsichtige, orangelbe Prismen, dann aus deren Mutterlauge dunklere, orangerothe Prismen liefert. SCHÜTZENBERGER bezeichnete den gelben Körper als Oxystrychnin, den rothen als Dioxystrychnin (12). CLAUS und GLASSNER (90) fanden indess für beide Verbindungen eine andre Zusammensetzung. Dieselben wurden als Nitroderivate (und zwar in dem untersuchten Falle als Nitroderivate eines Strychnins von der Formel $C_{22}H_{22}N_2O_2$), erkannt, die sich auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine siedende absolut alkoholische Strychninlösung oder durch Kochen einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Strychnin mit nicht zuviel concentrirter Salpetersäure gewinnen lassen. Das sich ausscheidende gelbe Pulver ist salpetersaures Dinitrostrychnin. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, leicht löslich in Alkohol, aus Aceton in Warzen krystallisirbar. Ammoniak fällt das Dinitrostrychnin als gelbes Pulver. Es krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Blättchen, die bei 226° schmelzen. Die rothe Verbindung (SCHÜTZENBERGER'S »Dioxystrychnin«) wurde noch nicht näher untersucht. Lässt man die Salpetersäure in wässriger Lösung auf salpetersaures Strychnin wirken, so greift die Reaction tiefer ein; es wird ein Atom

Kohlenstoff aus dem Strychninmolekül als Kohlensäure abgespalten und ein dem Nitrostrychnin ähnliches Nitroderivat von nicht mehr entschieden basischer Natur, das Kakostrychnin gebildet. Dieses Kakostrychnin hatte, aus dem angeblich C_{22} enthaltenden Strychnin dargestellt, die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}(NO_3)_3N_2O_4$, war fast unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol u. s. w., schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in heissen Säuren, und krystallisirte aus heisser, concentrirter Salpetersäure in schön gelben, hexagonalen Tafeln, die sich in alkoholischer Kalilauge mit violetter, in wässriger mit rother Farbe lösten. —

Wenn zu einem Brei von 3 Thln. Strychnin, 1 Thl. chlorsaurem Kalium und wenig Wasser, etwas concentrirte Schwefelsäure hinzugesetzt und das ganze erwärmt wird, so soll eine eigenthümliche, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Säure, die Strychninsäure, entstehen, welche kleine, farblose Nadeln von zugleich saurem und bitterem Geschmack bildet (52).

Kocht man Strychnin mit einem kleinen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure und fügt allmählich Bleisuperoxyd hinzu, so entsteht eine in Alkohol und siedendem Wasser wenig wohl aber in Aether und Alkalien lösliche Substanz, — anscheinend eine Säure.

Bei vorsichtigem Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd liefert das Strychnin eine rothe, in siedendem Wasser theilweise lösliche Masse. Säuren fällen aus der Lösung in gelben Flocken eine Substanz, die in Wasser und Aether unlöslich, in siedendem Alkohol löslich ist, und deren alkoholische Lösung sich an der Luft roth färbt. Bei stärkerem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird das Strychnin verkohlt unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung einer kleinen Menge Chinolin. (GERHARDT.) (Vergl. 104.)

Durch Erhitzen des Strychnins mit kalt gesättigter Barytlösung auf 135—140° entstehen zwei neue Basen, die sich in der Zusammensetzung von dem Strychnin durch den Mehrgehalt der Elemente von 2 resp. 3 Mol. Wasser unterscheiden und sich durch Krystallisiren aus Wasser trennen und reinigen lassen (53).

Dihydrostrychnin, $C_{21}H_{26}N_2O_4$, welches zuerst krystallisirt, bildet mikroskopische Prismen, liefert ein gut krystallisirendes, leicht lösliches salzsaures und ein schwer lösliches weinsaures Salz.

Trihydrostrychnin. $C_{21}H_{28}N_2O_5$. Gelbliche Prismen. Das weinsaure Salz krystallisirt gut. Beide Basen sind in trocknem Zustande ziemlich beständig, in Lösung aber sehr veränderlich, so dass bei ihrer Darstellung die Luft abgehalten werden muss. Sie reduciren Gold- Platin- und Silbersalze und geben mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure nicht die Strychninreaction. Bromwasser färbt ihre Lösung purpurroth oder liefert einen braunen, flockigen in Salzsäure mit carminrother Farbe löslichen Niederschlag. Concentrirte Kalilauge giebt mit beiden Basen ein nach Chinolin riechendes Oel.

Ein Polysulfhydrat des Strychnins $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)\cdot H_2S_6$ (54—57) bildet sich, wenn eine gesättigte alkoholische Lösung von Strychnin mit alkoholischem, gelben Schwefelammonium versetzt oder eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholische Strychninlösung der Luft ausgesetzt wird. Zarte, orangerothe, bis zolllange Nadeln, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure übergossen liefern sie einen Niederschlag von der constanten Zusammensetzung As_2S_{18}, beim Erhitzen mit essigsäurehaltiger Bleiacetatlösung einen solchen von der Zusammensetzung PbS_6 (56). Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Abscheidung öliger Tropfen von schwefelhaltigem Wasserstoffsupersulfid.

Eine Verbindung mit Jodoform $3(C_{21}H_{22}N_2O_2)\cdot CHJ_3$ krystallisirt beim Erkalten einer heiss mit Strychnin gesättigten alkoholischen Jodoformlösung in langen, prismatischen Nadeln. Sie ist schwer in Alkohol, leicht in Aether und Chloroform löslich. Durch Kochen mit Wasser wird sie zerlegt. (LEXTRAIT, Compt. rend. 92, pag. 1057.) —

Durch andauerndes Erhitzen von Strychnin mit Essigsäureanhydrid wurde ein in Wasser unlöslicher Körper erhalten, der angenähert die Zusammensetzung eines Diacetylstrychnins besass (58).

Beim Erhitzen mit Monochloressigsäure auf 180° bildet das Strychnin eine glycocollartige Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_4$ (59), welche nach dem Ausfällen des unveränderten Strychnins durch Ammoniak aus der eingedampften Lösung sich in Krystallbüscheln ausscheidet. Ihr leicht lösliches salzsaures Salz liefert ein unlösliches Platindoppelsalz. Das salpetersaure und das oxal-

saure Salz sind ziemlich schwer löslich. Eine Verbindung mit salpetersaurem Silber krystallisirt in langen Nadeln. Silberoxyd wird von einer Lösung der Base gelöst. Duch chromsaures Kalium entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Bei längerem Erhitzen von Strychnin mit Aethylenchlorhydrin und Weingeist auf 120—160° entsteht Strychninoxäthylchlorid $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_{21}H_{22}NO_2)Cl + H_2O$ (60), welches aus dem Verdampfungsrückstand mit kaltem Wasser ausgezogen und in seideglänzenden Büscheln krystallisirt erhalten werden kann. Es schmeckt süss, nachträglich etwas bitter. Platinchlorid fällt aus seiner Lösung ein krystallinisches, orangegelbes Doppelsalz. Mit Rhodankalium giebt die concentrirte Lösung allmählich grosse, durchsichtige Krystalle, mit Jodkalium lange Nadeln. Durch die betreffenden Silbersalze kann das Chlorid in Nitrat und in Sulfat ($2H_2O$) umgesetzt werden, die beide gut krystallisiren. Aus letzterem erhält man durch Barytlösung das Strychninoxäthylhydroxyd, $C_{23}N_{28}N_2O_4$, welches aus seiner weingeistigen Lösung durch Aether in weissen Krystallbüscheln ausgeschieden wird.

Strychnin-Monochloraceton, $C_{21}H_{22}N_2O_2 + CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_3$ (61), erhielt Konrad durch Erhitzen der beiden Componenten mit Alkohol auf 130—140°. Farblose Krystallbüschel, unlöslich in Aether, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und Alkohol löslich. Platinchlorid fällt die unlösliche Verbindung, $2(C_{24}H_{27}N_2O_2Cl)PtCl_4 + 2H_2O$. Schwefelsäure oder schwefelsaures Silber erzeugt krystallisirbares Strychninacetonsulfat, ein Ueberschuss der ersteren das saure Salz, $2(C_{24}H_{27}N_2O_3\cdot SO_4H) + 3H_2O$. Aus dem Sulfat erhält man durch Barytwasser die krystallinische Base $C_{21}H_{22}NO_2N\cdot OH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Auch Strychninacetylverbindungen wurden auf ähnlichem Wege mittelst Acetylchlorid erhalten (61).

Benzoylstrychnin (»Benzostrychnid«), $C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$ (12), entsteht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Strychnin. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; es schmeckt nur wenig bitter.

Mit den Alkyljodiden vereinigt sich das Strychnin als eine tertiäre Base direct zu den Jodiden der betreffenden Ammoniumbasen:

Methylstrychnin (62). Das Jodid $C_{21}H_{22}N_2O_2\cdot CH_3J$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich erst in 212 Thln. kaltem Wasser lösen. Durch Silberoxyd oder besser durch Umsetzen des Jodids mittelst schwefelsaurem Silber und Zersetzen des Sulfats mit Barytwasser erhält man die freie Base, das Methylstrychninhydroxyd, $C_{21}H_{22}N_2O_2\cdot CH_3\cdot OH$, in gelblichen, angeblich wasserhaltigen, rhombischen Krystallen, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nur wenig lösen. Sie schmecken nicht bitter und sollen nicht giftig wirken. (Vgl. indess über die physiologische Wirkung der Salze: Crum Brown u. Fraser. Chem. news 17, pag. 282.)

Das Chlorid krystallisirt in langen Prismen und giebt mit den Chloriden von Platin, Gold und Quecksilber krystallisirbare Doppelsalze.

Das Bromid kann aus der concentrirten Lösung des Chlorids durch Bromkalium als ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt werden. Das salpetersaure Salz ist ebenfalls schwer löslich und krystallisirt in verfilzten Nadeln. Das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt nur schwierig, das saure Salz ist schwerer löslich. Mit Schwefelsäure und oxydirenden Substanzen, wie Bleisuperoxyd, chromsaurem oder chlorsaurem Kalium giebt das Methylstrychnin eine braune, in Wasser mit rother Farbe lösliche Masse. Nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen, verschwindet diese Färbung. Mit Jod bildet das Jodid lange, braungelbe Nadeln von Methylstrychnintrijodid, $C_{21}H_{22}N_2O_2\cdot CH_3J_3$, die im polarisirten Licht blassgelb und purpurroth erscheinen (49).

Aethylstrychnin (63). Das Jodid $C_{21}H_{22}N_2O_2\cdot C_2H_5J$, bildet, aus verdünnter Lösung abgeschieden, wasserfreie, ziemlich schwer lösliche, feine, glänzende, vierseitige Prismen. Mit Silberoxyd giebt es das Aethylstrychninhydroxyd, $C_{21}H_{22}N_2O_2\cdot C_2H_5\cdot OH$. Die zunächst purpurrothe Lösung desselben hinterlässt im Vacuum eine krystallinische Masse, aus deren alkoholischer Lösung die Base beim Erkalten ziemlich rein in kleinen, prismatischen Krystallen erhalten wird. Das in Nadeln krystallisirende, leicht lösliche Chlorid giebt mit Platin- und Goldchlorid gelbe, nach einiger Zeit krystallinisch werdende Niederschläge. Das schwefelsaure Salz ist schwerer löslich. Das salpetersaure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem aber so schwer

löslich, dass es durch Fällung mit Salpetersäure gewonnen werden kann. Es bildet kleine, vierseitige Prismen. Das schwer lösliche neutrale chromsaure Salz scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen in kurzen, gelben Prismen aus; das saure Salz $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_5 \cdot CrO_4H_2 + H_2O$ ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in schönen, goldgelben Tafeln. Das leicht lösliche neutrale kohlensaure Salz zersetzt sich leicht. Beständiger ist das saure Salz, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_5 \cdot CO_3H$. Es wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in prismatischen Krystallen gefällt.

Das Aethylstrychnintrijodid ist der Verbindung des Methylstrychnins sehr ähnlich (49).

Amylstrychnin (63). Das Chlorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_5H_{11}Cl + 4H_2O$, bildet farblose, monokline Prismen, giebt mit den Chloriden von Quecksilber, Gold, Platin fällbare Doppelsalze.

Durch Silberoxyd entsteht daraus das Amylstrychninhydroxyd, welches aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in strahligen Nadeln gefällt wird.

Das salpetersaure Salz, in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in strahlig gruppirten Nadeln mit $5H_2O$, das saure chromsaure Salz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Ausser dem Amylstrychnintrijodid ist durch Krystallisiren desselben aus Jodtinctur noch das Amylstrychninpentajodid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_5H_{11} \cdot J_5$, in fast schwarzen Nadeln dargestellt, die im polarisirten Licht je nach der Axenstellung undurchsichtig oder purpurviolett erscheinen (49).

Aethylenstrychnindibromid, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_4 \cdot Br_2$ (64), wird durch Erhitzen des Strychnins mit Aethylenbromid und Weingeist auf 100° erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem krystallisirt es in grossen Blättern. Silbersalze fällen daraus nur die Hälfte des Broms und es entstehen krystallisirbare Salze, wie $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_4Br \cdot NO_3$, und $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_4Br \cdot SO_4H$. Aus dem letzteren Salz erhält man durch Barytwasser die nicht krystallisirbare Base $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_4Br \cdot OH$. Wird aber das ursprüngliche Dibromid mit Silberoxyd behandelt, so entsteht eine stark alkalische, weinrothe Lösung der bromfreien Ammoniumbase Vinylstrychninhydroxyd, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3 \cdot OH$. Sie hinterlässt beim Eindampfen eine weisse Krystallmasse. Mit Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Jodkalium giebt sie weisse Niederschläge. Das saure schwefelsaure Salz ist krystallisirbar, das salzsaure giebt mit Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ueber das Vorkommen dieser das Strychnin begleitenden Base vgl. das bei dem letzteren Gesagte.

Das Brucin wurde von PELLETIER und CAVENTOU zuerst 1819 in der falschen Angusturarinde (65), später auch in den Ignatiusbohnen und den Brechnüssen, dagegen nicht im *Upas-tieute* aufgefunden (2). PALM (66) fand es in einem als *Caba longa* bezeichneten südamerikanischen Pfeilgift.

Der Name Brucin wurde von demjenigen der Pflanze (*Brucea antidyssenterica*) abgeleitet, von welcher man irrthümlich annahm, dass sie die falsche Angusturarinde liefre. Der später von GEIGER nach einer ostindischen Bezeichnung der Brechnuss als passender vorgeschlagene Name »Caniramin« hat sich nicht eingebürgert.

Den Analysen des Brucins und den Bestimmungen seiner Sättigungscapacität wurden zuerst die Formeln $C_{12}H_{13}NO_{1\frac{1}{2}}$ (DUMAS und PELLETIER) (4), $C_{16}H_{36}N_2O_3$ (LIEBIG) (7) und $C_{24}H_{27}N_2O_4$ (REGNAULT) (9) entnommen. Die später von REGNAULT (46) vorgeschlagene Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$ wurde von VARRENTRAPP und WILL (67), von DOLLFUS (33) und von STRECKER (68) bestätigt. Sie ist seitdem die allgemein anerkannte.

Darstellung. Aus der nur wenig Strychnin enthaltenden falschen Angusturarinde stellten die Entdecker das Brucin dar, indem sie die Rinde mit Aether entfetteten, mit Weingeist auskochten, den Verdampfungsrückstand der Auszüge mit Wasser extrahirten, die wässrige Flüssigkeit mit Bleiessig ausfällten und das Filtrat, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, mit Magnesia kochten, um das Strychnin zu entfernen. Aus dem Filtrat krystallisirte nach dem Verdampfen das Brucin. Dasselbe wurde in oxalsaures Salz verwandelt, dieses mit eiskaltem absolutem Alkohol gewaschen und durch Eintrocknen mit Magnesia zerlegt, das Brucin endlich

durch Weingeist ausgezogen und krystallisirt. — Ein vereinfachtes Verfahren hat THÉNARD (Traité. 6me édit. 4, pag. 281) angegeben. Bei der Darstellung des Strychnins aus Brechnüssen bleibt das Brucin, als viel leichter löslich, in den weingeistigen Mutterlaugen, aus denen man das Strychnin krystallisirt hat. Um es daraus zu gewinnen, werden diese Mutterlaugen zum Syrup verdampft, mit Schwefelsäure neutralisirt und das nach längerer Zeit als Krystallbrei ausgeschiedene schwefelsaure Brucin durch Pressen von seiner dunkelbraunen Mutterlauge befreit. Das durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle gereinigte Salz wird schliesslich durch Ammoniak zersetzt (15). Die Unlöslichkeit des oxalsauren Brucins in kaltem absolutem Alkohol kann auch hier zur Reinigung benutzt werden (WITTSTEIN). — Das käufliche Brucin enthält gewöhnlich noch $\frac{1}{4}$—1 ß Strychnin. Vollständig kann es davon durch fractionirte Fällung mit Ammoniak befreit werden, da es durch Strychnin aus seinen Salzen ausgeschieden wird (69). Die falsche Angusturarinde enthält etwa 2,4 ß Brucin. Aus 1000 Thln. Brechnüssen erhielt MERCK 1,25 Thle. Brucin. Vgl. Strychnin.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in ziemlich grossen, anscheinend monoklinen (70) Prismen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, an der Luft etwas verwittern und im Vacuum über Schwefelsäure wasserfrei werden. Aus heisser wässriger Lösung ausgeschieden bildet es blättrige Krystalle. Es schmilzt nahe über 100° in seinem Krystallwasser. Nach dem Entwässern schmilzt es bei 178° (uncorrig.) zu einer wasserhellen Flüssigkeit (89). Es schmeckt stark und anhaltend bitter, wirkt giftig, indess weniger energisch, als das Strychnin.

Das krystallisirte Brucin löst sich in 320 Thln. kaltem und in 150 Thln. siedendem Wasser (DUFLOS), das entwässerte nach PELLETIER und CAVENTOU erst in 850 resp. 500 Thln. In absolutem und in verdünntem Alkohol, sowie in Amylalkohol und Chloroform ist es leicht löslich, aber unlöslich in absolutem Aether, schwer löslich in Petroleumäther und in fetten Oelen. Es wirkt stark linksdrehend. In alkoholischer Lösung wurde sein Drehungsvermögen von BOUCHARDAT (21) zu $(\alpha)_r = -61,27°$, für das entwässerte Alkaloid von OUDEMANS (71) zu $-85°$ bestimmt. Für die Chloroformlösung ist das Drehungsvermögen viel grösser, für saure Lösungen viel kleiner.

Reactionen. Die wichtigste Reaction auf Brucin ist die eigenthümliche Färbung desselben durch concentrirte Salpetersäure, durch welche schon die Entdecker das Brucin vom Strychnin unterschieden. Die Färbung ist zunächst scharlach- bis blutroth, geht später in Gelbroth und endlich, namentlich beim Erwärmen, in Gelb über. Zinnchlorür oder Schwefelammonium färben die gelb gewordene Flüssigkeit schön rothviolett. Die Rothfärbung durch Salpetersäure tritt am schönsten bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure hervor; sie ist so empfindlich, dass $\frac{1}{100}$ Milligr. Brucin in $\frac{1}{2}$ CC Schwefelsäure durch sie noch erkannt werden kann. Umgekehrt wird Brucin als werthvolles Reagens auf kleine Mengen Salpetersäure benutzt (REICHARDT, Arch. Pharm. 145, pag. 108). Auch durch andre Oxydationsmittel übrigens, wie Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, unterchlorige Säure, Uebermangansäure, Chromsäure, Ferridcyankalium, Platinchlorid und selbst Gold- und Eisenchlorid wird das Brucin unter geeigneten Bedingungen roth gefärbt. (LUCK, Zeitschr. anal. Ch. 8, pag. 406. SCHÖNN, Ebend. 9, pag. 211). Die anfangs himbeerrothe, dann in Orange und Braungelb übergehende Färbung, welche Brucin, in zehnfach verdünnter Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz einer geringen Menge sehr verdünnter Kaliumdichromatlösung liefert, ist von DRAGENDORFF (Zeitschr. anal. Ch. 18, pag. 107) als Erkennungsmittel empfohlen. Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure giebt Brucin in der Kälte nach einigen Stunden eine gelbrothe bis blutrothe Färbung, worauf Pikrinsäure in dem Filtrat eine gelbe, amorphe Fällung verursacht (HAGER, Zeitschr. anal. Ch. 11, pag. 201). Wird Brucinlösung mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erwärmt, so nimmt sie eine schöne und sehr beständige carminrothe Färbung an. (FLÜCKIGER, Arch. Pharm. 206, pag. 404).

Wenn bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen Brucin und Strychnin in einem und demselben Verdunstungsrückstand erhalten werden (wie z. B. bei dem DRAGENDORFF'schen Verfahren

aus ihrer Benzollösung), so kann man sie sehr wohl neben einander erkennen, indem man zuerst mit einem Gemisch von Schwefelsäuretrihydrat und Salpetersäure übergiesst und nach dem Uebergang der rothen Brucinfärbung in Gelb dichromsaures Kalium hinzufügt, um die Strychninreaction hervorzurufen. Von den allgemeinen Fällungsmitteln zeigt Kalium-Quecksilberjodid das Brucin noch bei einer Verdünnung von 1:25000 durch eine starke Fällung und selbst bei 1:50000 noch durch eine Trübung an. Phosphormolybdänsäure fällt noch bei einer Verdünnung von 1:5000, Jod-Jodkalium noch bei 1:50000, Goldchlorid bei 1:25000, Platinchlorid bei 1:1000, Gerbsäure bei 1:2000 (DRAGENDORFF). Der ockergelbe Phosphormolybdänsäureniederschlag löst sich in Ammoniak mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Braun übergeht. Er giebt mit Salpeterschwefelsäure und darauf mit Schwefelammonium dieselben Reactionen, wie reines Brucin. Das Brucin wiedersteht, wie das Strychnin, sehr lange den Fäulnissprocessen, so dass es in verwesenden thierischen Stoffen noch nach Monaten entdeckt werden kann (PANDER, Bull. soc. chim. 18, pag. 416.)

Salze. Das Brucin ist eine einsäurige Base. Es verbindet sich mit Säuren zu meistens gut krystallisirenden Salzen.

Salzsaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl$ (bei 100° getrocknet) (9). Kleine Krystallbüschel oder kleine, vierseitige Prismen. Leicht löslich.

Jodwasserstoffsaures B., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ + 2H_2O$ (72, 9), krystallisirt in Blättchen oder Nadeln. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, so dass es durch Fällung gewonnen werden kann. Weingeist löst es leichter.

Fluorwasserstoffsaures B., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HFl + H_2O$ (23), krystallisirt aus einer Auflösung der Base in warmer, wässriger Flusssäure in kleinen Prismen des rhombischen Systems. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Chlorsaures B. (SERULLAS, Ann. chim. phys. (2) 45, pag. 280) bildet schwer lösliche, durchsichtige Rhomboëder, die in der Hitze verpuffen, und deren Lösung sich beim Erwärmen roth färbt.

Jodsaures B. (72). Die neutrale Lösung des Brucins in wässriger Jodsäure giebt beim Verdampfen zwei Salze; ein basisches, welches in matten, seideglänzenden Nadeln, und ein saures, welches in harten, durchsichtigen, vierseitigen Prismen krystallisirt.

Ueberchlorsaures B. (24) bildet blassgelbe, glänzende, ziemlich schwer lösliche Prismen, die bei 170° 5,4 § Wasser verlieren und bei weiterem Erhitzen explodiren.

Ueberjodsaures B., (24, 25), wird aus einer alkoholischen Brucinlösung durch Zusatz der Säure und Eindampfen bei 40—50° in gelblichen, glänzenden Prismen erhalten, die beim Erhitzen explodiren.

Salpetersaures B., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot NO_3H + 2H_2O$ (9), krystallisirt beim Verdunsten der sauren Lösung in grossen, harten, farblosen Prismen, die beim Erhitzen roth werden und später verpuffen.

Unterschwefligsaures B., $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)S_2O_3H_2 + 5H_2O$ (28), entsteht an der Luft aus einer mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Brucinlösung. Nadeln, die sich in 105 Thln. kaltem Wasser lösen.

Schwefelsaures B., $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)SO_4H_2 + 7H_2O$ (9, 7) lange Nadeln, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Saures schwefelsaures B., (65). Grosse Krystalle.

Phosphorsaures B., $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)PO_4H_3 + xH_2O$ (9, 30). Leicht lösliche, kurze, dicke Prismen, die an der Luft verwittern und bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Das saure Salz (30) bildet grosse, vierseitige Tafeln.

Sulfocyansaures B., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CNSH$ (33) ziemlich leicht lösliche Blättchen.

Essigsaures B. ist leicht löslich und krystallisirt nicht.

Oxalsaures B. krystallisirt bei Säureüberschuss in langen Nadeln, die in absolutem Alkohol fast unlöslich sind (65).

Weinsaures B., $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)C_4H_6O_6$ (35), scheidet sich aus wässriger Lösung in grossen, klaren Krystallen mit $8H_2O$ aus; beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Brucin und Weinsäure wird ein Salz mit nur $5\frac{1}{2}H_2O$ abgeschieden. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Saures weinsaures B., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_6O_6$ (35), bildet ein wasserfreies, schwer lösliches, körnig krystallinisches Pulver.

Linksweinsaures B., $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)C_4H_6O_6 + 14H_2O$ (35), wird aus wässriger und aus weingeistiger Lösung von gleicher Zusammensetzung erhalten; es bildet atlasglänzende, leicht verwitternde Warzen.

Saures linksweinsaures B., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_6O_6 + 5H_2O$ (35), krystallisirt in ebenfalls leicht verwitternden, seideglänzenden Schuppen oder Nadeln.

Doppelsalze. Salzsaures Brucin-Platinchlorid, $2(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)PtCl_4$ (8), ist ein gelber, schwer löslicher krystallinischer Niederschlag.

Salzsaures Brucin-Quecksilberchlorid $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl \cdot HgCl_2$ (74), wird durch Fällung aus alkoholischer Lösung als krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus heissem Alkohol oder heisser Salzsäure in langen Nadeln krystallisirt.

Phosphorsaures Brucin-Natrium $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot NaPO_4H_2$ (30), wurde durch Digeriren von Brucin mit saurem phosphorsaurem Natrium dargestellt. Kurze, derbe Prismen.

Cyanwasserstoffsaures Brucin-Platincyanür bildet nach Delffs sechsseitige rhombische Tafeln. (N. Jahrb. Pharm. 21, pag. 31.)

Ferrocyanwasserstoffsaures B. (41), $4(C_{23}H_{26}N_2O_4)Fe(CN)_6H_4 + 2H_2O$, fällt in glänzenden Nadeln nieder beim Mischen kalt gesättigter Lösungen von Blutlaugensalz und salpetersaurem Strychnin. Weingeistige Ferrocyanwasserstoffsäure fällt aus weingeistiger Brucinlösung die Verbindung $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)Fe(CN)_6H_4$ als weissen, amorphen Niederschlag, der mit Alkalien Salze bildet.

Ferridcyanwasserstoffsaures B. (41) ist ein dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

Kobaltidcyanwasserstoffsaures B., $6(C_{23}H_{26}N_2O_4)Co_2(CN)_{12}H_6 + 20H_2O$ (43). Blassgelbe Krystalle, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Nickelcyanwasserstoffsaures B., $6(C_{23}H_{26}N_2O_4)Ni_3(CN)_{12}H_6 + 10H_2O$ (43), bildet ähnliche, gelbliche Krystalle.

Antimonweinsaures B., $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_5(SbO)O_6$ (73), durch Kochen von Brucin mit Brechweinsteinlösung erhalten, bildet sehr spröde, kurze Krystalle.

Einwirkung der Halogene auf Brucin. Chlor trübt Brucinsalzlösungen anfangs nicht, färbt sie aber zuerst gelb, dann gelbroth, endlich blutroth, von wo an die Farbe wieder in gelb übergeht und sich nunmehr gelbliche, nicht krystallisirbare Flocken abscheiden (44).

Durch Bromwasser wird aus Brucinsalzlösungen ein harziger Niederschlag und dann aus dem Filtrat durch Ammoniak Brombrucin, $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$, gefällt, welches aus heissem, verdünntem Weingeist in schwach bräunlichen Nadeln krystallisirt und durch Salpetersäure nicht roth gefärbt wird (45).

Die Einwirkung von Jod auf Brucin wurde bereits von Pelletier (72) und von Regnault (46) untersucht, nach denen sich die Verbindungen $4(C_{23}H_{26}N_2O_4)J_6$ und $2(C_{23}H_{26}N_2O_4)J_6$ bilden sollen.

Brucinjodid (Jodwasserstoffsaures Brucinjodid) (49), $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ \cdot J$, scheidet sich aus einer mit Jodkalium versetzten salzsauren Brucinlösung nach längerer Zeit in langen, rothgelben Nadeln ab.

Brucintrijodid (40, 49), $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ \cdot J_2$, entsteht auf Zusatz von Jod-Jodkalium aus einer Lösung von schwefelsaurem Brucin als braunrother Niederschlag. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, braunvioletten Nadeln, die im polarisirten Licht hellgelb und purpurbraun erscheinen. Es schmilzt unter Zersetzung über 260°.

Durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Brucin bei 100° erhielt Shenstone in geringerer Menge ein krystallisirbares Hydrobrucin, $C_{23}H_{28}N_2O_5$, dessen Farbenreactionen von denen des Brucins verschieden sind. Concentrirte Schwefelsäure scheint es wieder in Brucin zu verwandeln (91, 50).

Mit Schwefelwasserstoff liefert das Brucin zwei Polysulfhydrate (55, 57): Leitet man den Schwefelwasserstoff bei Luftzutritt in concentrirte alkoholische Brucinlösung (1:10), so scheiden sich zunächst aus der gelb gewordenen Flüssigkeit gelbe, nadelförmige Krystalle aus von der Formel $3(C_{23}H_{26}N_2O_4)H_2S_6 + 6H_2O$. Sie schmelzen bei etwa 125° und zersetzen sich beim Aufbewahren. Die zweite Verbindung $3(C_{23}H_{26}N_2O_4)(H_2S_6)_2$ erhält man am

leichtesten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine nur 1 proc. alkoholische Brucinlösung bis zu intensiver Gelbfärbung. Aus der an der Luft stehenden Flüssigkeit scheidet sie sich dann in rubinrothen Krystallen ab.

Einwirkung von Salpetersäure. Die auffallende Färbung, welche Brucin mit Salpetersäure liefert, veranlasste schon früh viele Versuche, das Wesen der Salpetersäure-Einwirkung zu ermitteln (75—78). STRECKER (79) stellte schliesslich fest, dass das schon von GERHARDT beobachtete und für Salpetrigsäure-Aethyläther gehaltene Produkt Salpetrigsäure-Methyläther sei, dass je 1 Mol. desselben aus 1 Mol. Brucin entstehe, dass ausserdem bei jener Einwirkung Oxalsäure, Kohlensäure und der schon von LAURENT als »Kakotelin« bezeichnete Körper gebildet werde.

Kakotelin, $C_{20}H_{22}N_4O_9 (= C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5?)$ (79), fällt in orangegelben Flocken nieder, wenn das Product der heftigen Reaction von starker Salpetersäure auf Brucin mit Wasser versetzt wird. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Aus seiner Lösung in heisser, starker Salzsäure krystallisirt auf Zusatz von Platinchlorid in voluminösen, gelben Nadeln ein in der Hitze verpuffendes Doppelsalz $2(C_{20}H_{22}N_4O_9 \cdot HCl)PtCl_4$. Verdünnt man die heisse, salzsaure Lösung mit Wasser und wäscht die gefällten, orangegelben Blättchen aus, so werden sie völlig salzsäurefrei und enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Aus Salpetersäure werden sie auf gleiche Weise mit 1 Mol. Wasser ausgeschieden. Aus der Auflösung in Schwefelsäure fällt Alkohol ein gelbes, krystallinisches, schwefelsaures Salz. Auch mit Basen geht das Kakotelin Verbindungen ein. Es löst sich in Ammoniak und Alkalien. Die gelbe, ammoniakalische Lösung wird beim Erhitzen grün und dann braun.

Die Bariumverbindung, $2(C_{20}H_{22}N_4O_9)BaO + 7H_2O$, bildet sich beim Kochen von Kakotelin mit kohlensaurem Barium und scheidet sich aus der braunen Lösung beim Erkalten oder auf Zusatz von Alkohol als braunes, amorphes, in viel Wasser lösliches Pulver aus. Die Silber- und die Bleiverbindungen wurden durch Vermischen der salpetersauren Kakotelinlösung mit salpetersaurem Silber oder essigsaurem Blei und vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak als gelbe flockige Niederschläge erhalten. Die alkalische Lösung des Kakotelins giebt mit Traubenzucker beim Kochen eine tiefblaue, aber bald verschwindende Färbung (83). Durch Schwefelwasserstoff wird aus der gelb gewordenen Lösung des Brucins in concentrirter Salpetersäure ein hellvioletter Niederschlag (»Amethystin«) gefällt (80; 81).

Auf Zusatz von schwefliger Säure entstehen aus jener gelben Lösung kleine violette Nadeln eines Salzes, aus welchem Alkalien eine blaue Base frei machen (82, 81). Letztere geht, wie das violette Salz selber, an der Luft in gelbe Verbindungen (Kakotelin?) über, die von Neuem reducirbar sind.

Aehnliche violette Krystalle, wie durch schweflige Säure, werden durch Zinnchlorür erhalten (81). Sie sind in Wasser und in Mineralsäuren mit schön violetter, nur in Salpetersäure mit gelber Farbe löslich. Kalilauge giebt eine grüngelbe Lösung, die durch Säuren violett wird. In Alkohol sind die Krystalle nur wenig, in Aether, Benzol u. s. w. gar nicht löslich. Wird endlich die gelbgewordene Brucinlösung mit Schwefelammonium versetzt, so geht in verschlossenen Gefässen die anfängliche violette Färbung allmählich in Roth über und es scheiden sich Büschel schöner glänzender, ziegelrother Nadeln aus, die in heissem Wasser und in Mineralsäuren mit rother, in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe löslich sind (81). Bei durchgreifender Reduction werden alle gefärbten Reductionsproducte des Kakotelins schliesslich entfärbt (89).

Die Ursache der anfänglichen Rothfärbung des Brucins durch Salpetersäure vor der Kakotelinbildung ist in der Entstehung des Dinitrobrucins erkannt worden (89). Dieses Dinitrobrucin $C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$ scheidet sich als blutrother Niederschlag aus, wenn man in eine absolut alkoholische Brucinlösung salpetrige Säure einleitet oder eine siedende derartige Lösung vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Es ist ein prachtvoll zinnoberrothes, amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, gar nicht in Aether. Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung ein gelbes, in trocknem Zustande beständiges Doppelsalz. Durch Reductionsmittel wird das Dinitrobrucin leicht entfärbt, wobei sehr unbeständige Substanzen entstehen.

Oxydation des Brucins. Beim Erhitzen des Alkaloids mit verdünnter Schwefelsäure

und Braunstein (oder Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd, chromsaurem Kalium) entsteht neben anderen nicht untersuchten Producten Methylalkohol und Ameisensäure (84, 85).

Beim Erhitzen mit übermangansaurem Kalium in stark alkalischer Lösung wird, wie beim Strychnin, nahezu die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak entwickelt (86). Von Chromsäurelösung wird bei Abwesenheit stärkerer Säuren das Brucin selbst bei 150° nicht angegriffen (89). Die Angabe, dass durch Oxydation des Brucins Strychnin erhalten werde (87), hat sich nicht bestätigt (88, 69, 89).

Mit den Alkyljodiden vereinigt sich das Brucin als tertiäre Aminbase direct zu den Jodiden der betreffenden Ammoniumbasen:

Methylbrucin (62, 49). Die freie Base, das Methylbrucinhydroxyd, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3 \cdot OH$, ist, wie die übrigen Brucinammoniumbasen, nur in Lösung bekannt. Die stark alkalische Lösung zersetzt sich beim Verdampfen unter Rothfärbung.

Das Chlorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl + 5H_2O$, bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche, glänzende Krystalle.

Sein Platindoppelsalz löst sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether; es krystallisirt in Nadeln.

Das Golddoppelsalz ist ein orangegelber, in Wasser schwer löslicher, das Quecksilberdoppelsalz ein weisser, in Wasser und Alkohol löslicher, in Aether unlöslicher Niederschlag.

Das Bromid ($2H_2O$) krystallisirt in kleinen Prismen, das Jodid ($8H_2O$) aus siedendem Wasser in glänzenden Blättchen.

Methylbrucintrijodid, $C_{24}H_{29}N_2O_4J_3$ (49). Braunrothe, zu Rosetten gruppirte Blätter im durchfallenden Licht gelbroth, im auffallenden dunkelblau, ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Schmelzp. 140—142°.

Das Pentajodid, $C_{24}H_{29}N_2O_4J_5$ (49) scheidet sich aus der Lösung der vorigen Verbindung in Jodtinctur in fast schwarzen, das Licht blau reflectirenden, rechtwinkligen Prismen aus, die im polarisirten Licht schwarz und dunkelroth erscheinen.

Schwefelsaures Methylstrychnin ($8H_2O$) bildet strahlige, leicht lösliche Krystalle.

Das saure schwefelsaure Salz, ($4H_2O$), ist ebenfalls leicht löslich, krystallisirt nur undeutlich. Die Methylbrucinsalze sind nicht giftig.

Aethylbrucin (92). Das Jodid $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_5J$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Es krystallisirt gut.

Trijodid (49). Undeutliche Krystalle; anscheinend ein Doppelsalz von Jodid und Pentajodid.

Pentajodid (49). Dunkelgrüne, metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp. 106—108°. Das Chlorid und das salpetersaure Salz des Aethylbrucins sind krystallisirbar. Ersteres giebt ein aus heissem Wasser krystallisirendes Platindoppelsalz.

Amylbrucin (49). Das Chlorid $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_5H_{11}Cl + H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Brucin mit Amylchlorid und Alkohol auf 100°. Farblose, glänzende Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich. Das Gold- und das Platindoppelsalz sind hellgelbe Niederschläge, die sich in Wasser sehr wenig, in heissem Weingeist ziemlich leicht lösen.

Das Jodid ist ein weisser Niederschlag, es krystallisirt aus siedendem Wasser in seideglänzenden Blättchen. Das Trijodid krystallisirt aus Alkohol in braunen, diamantglänzenden Blättchen.

Das Hexajodid bildet bläulich grüne, metallisch glänzende Nadeln, die sich selbst in heissem Weingeist schwer lösen.

Allylbrucin (49). Das aus Allyljodid und Brucin entstehende Jodid krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen.

Das Chlorid, aus dem Jodid durch Chlorsilber erhalten, ist leichter löslich. Es bildet mit Gold- und Platinchlorid Doppelsalze, die aus heissem Weingeist in hellgelben Nadeln krystallisiren. Auch durch Quecksilberchlorid und dichromsaures Kalium wird die Lösung des Chlorids gefällt.

Trijodid. Braune, diamantglänzende Blätter.

Pentajodid. Lange, goldgrüne, metallisch glänzende Prismen.

Aethylenbrucin (93). Das Bromid $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_4Br_2 + 3H_2O$ bildet sich beim

Erhitzen von Brucin mit Aethylenbromid auf 100°. Perlmutterglänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Mit Platinchlorid giebt es eine krystallinische, orangegelbe Fällung des Doppelsalzes $2(C_{25}H_{30}N_2O_4BrCl)PtCl_4$.

Das schwefelsaure Aethylenbrucin $C_{25}H_{30}N_2O_4 \cdot SO_4 + 2H_2O$ bildet grosse, durchsichtige, rhombische Krystalle. Die Lösung der freien Base hinterlässt beim Verdunsten einen braunen, kaum krystallinischen Firniss. —

Igasurin (?). Mit diesem Namen bezeichnete DESNOIX (94) ein angebliches drittes Alkaloid der Brechnüsse, welches, im Allgemeinen dem Brucin ähnlich, sich namentlich durch grössere Löslichkeit in siedendem Wasser von diesem unterscheiden soll. SCHÜTZENBERGER (12) glaubt, dasselbe durch fractionirte Krystallisation in nicht weniger als neun verschiedene Basen zerlegt zu haben, die er als a, b, c u. s. w. Igasurin unterscheidet. Neuere Untersuchungen haben die Existenz auch nur eines einzigen Igasurins nicht bestätigt (49, 91, 50), doch nehmen angesichts der jüngsten Angaben über verschieden zusammengesetzte Strychnine (90) auch jene über das mindestens zweifelhafte Igasurin wieder einiges Interesse in Anspruch.

Curarin $C_{18}H_{35}N$? Dieses Alkaloid wurde 1830 von ROULIN und BOUSSINGAULT (95) in dem als »Curare« (Urari) bezeichneten indianischen Pfeilgift aufgefunden und in unreinem Zustande daraus dargestellt. Nach SCHOMBURGH und nach A. v. HUMBOLDT, durch den das Curare-Pfeilgift zuerst in Europa bekannt wurde, wird es wesentlich aus der Rinde einer Strychnos-Art bereitet, während Andre, nachdem PREYER in dem Curare Bruchstücke der Frucht einer *Paullinia*-Art *(Sapindaceae)* gefunden hat, den wirksamen Bestandtheil auf diese Pflanze zurückzuführen. PELLETIER und PETROZ (96) und später, nachdem WITTSTEIN (97) im Curare Strychnin und Brucin gefunden zu haben glaubte, auch BUCHNER (98) bestätigten die Existenz der neuen Base, ohne sie aber anders als im amorphen, unreinen Zustande gewinnen zu können. PREIER stellte sie 1865 zuerst in reiner, krystallisirter Form dar (99). Das Curarin wird in dem Pfeilgift, wenigstens in der Regel, nicht von Strychnin und Brucin begleitet (100, 101). Der Analyse seines pikrinsauren Salzes entnahm SACHS (102) die Formel $C_{18}H_{35}N$ während die Analyse des mit Kaliumquecksilberjodid erhaltenen Niederschlags ein kleineres Moleculargewicht vermuthen liess.

Darstellung. PREYER kochte trocknes Curare unter Zusatz von etwas Sodalösung mit absolutem Alkohol aus, nahm den Verdunstungsrückstand des weingeistigen Auszugs in Wasser auf und fällte die filtrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Phosphormolybdänsäure, um dann den Niederschlag durch Eintrocknen mit Barytlösung zu zerlegen und durch absoluten Alkohol das Alkaloid auszuziehen. Dasselbe wurde durch absoluten Aether in weissen Flocken gefällt, die an der Luft zerflossen, aber beim Verdunsten ihrer Chloroformlösung krystallisirt erhalten wurden. Vergl (102.)

Eigenschaften. Farblose, vierseitige Prismen von sehr bitterem Geschmack und schwach alkalischer Reaction. Sehr hygroskopisch, an feuchter Luft zerfliessend und sich bräunend, in Wasser und Weingeist äusserst leicht, in Amylalkohol und Chloroform weniger leicht, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff garnicht löslich. Es ist ein sehr heftig wirkendes Gift, in der Art seiner Wirkung vom Strychnin wesentlich verschieden. Die zum Theil krystallisirbaren Salze sind leicht zersetzlich und bräunen sich beim Verdampfen ihrer Lösung an der Luft.

Reactionen (99, 103). Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Curarin eine beständige prachtvoll blaue (nach SACHS eine rothe), mit concentrirter Salpetersäure eine purpurrothe Färbung. Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium oder Bleisuperoxyd färbt es sich violett und ähnelt hierin einigermaassen dem Strychnin. Die durch chromsaures Kalium und durch Kaliumquecksilberjodid entstehenden Niederschläge sind oder werden nicht krystallinisch, wie beim Strychnin, sondern bleiben amorph. Ueber die Abscheidung des Curarins bei gerichtlichen Analysen vergl. KOCH, Chem. Centralbl. 1871, pag. 232.

Akazgin. Aus der unter dem Namen »Akazga« an der westafrikanischen Küste zu Gottesgerichtsurtheilen benutzten Pflanze, von der nur mit ziemlicher Sicherheit bekannt ist, dass sie zur Familie der Strychnaceen gehört, isolirte FRASER 1867 das Alkaloid, welchem die giftige Wirkung jener Pflanze zuzuschreiben ist. (Journ. pr. Ch. 104, pag. 41.) Er benutzte zur Darstellung wesentlich die STAS'sche Abscheidungsmethode und erhielt aus der Stengelrinde der Pflanze eine Ausbeute von etwa 2§. Das Akazgin ist eine weisse, amorphe, oder bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung in sehr kleinen Prismen krystallisirende, sehr bitter

schmeckende Substanz, die erst in 13000 Thln. kaltem Wasser und in 60 Thln. absolutem Alkohol, aber leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und gewöhnlichem Aether löslich ist. Die Lösungen reagiren alkalisch.

Mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium giebt das Akazgin dieselbe Reaction, wie das Strychnin. In der Lösung seiner Salze werden durch Rhodankalium, gelbes Blutlaugensalz, dichromsaures Kalium, Pikrinsäure, Gerbsäure, Jodlösung, Quecksilber- Gold- und Platinchlorid ausnahmslos amorphe Niederschläge erzeugt. Aus der Bestimmung des Platins in dem letztgenannten Niederschlag schloss FRASER auf das Aequivalentgewicht 290—293. Analysen der Base liegen nicht vor.

Asclepiadeae.

Marsdenin ist ein zweifelhaftes Alkaloid aus der Rinde von *Cynanchum erectum* genannt worden. (LANDERER 1851. Repert. Pharm. (3) 8, pag. 77.)

In dem Milchsaft von *Cynanchum acutum* L. fand BUTLEROW (Ann. 180, pag. 394) ein nicht weiter untersuchtes flüssiges, nicht giftiges Alkaloid.

Styraceae.

Alkaloide der Loturrinde. In der Loturrinde (von dem in Bengalen einheimischen Baume *Symplocos racemosa* ROXB.) fand HESSE drei Alkaloide, das Loturin, Colloturin und Loturidin (Ber. 1878, pag. 1542.)

Darstellung. Die zerkleinerte Rinde wird mit heissem Alkohol ausgezogen, der Alkohol vom Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Sodalösung behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem Aether werden die Alkaloide mit verdünnter Essigsäure und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wieder in alkoholfreiem Aether aufgenommen, der sie beim Verdunsten zum Theil krystallisirt hinterlässt. Aus ihrer Lösung in verdünnter Essigsäure werden durch Rhodankalium Loturin und Colloturin krystallinisch gefällt. Das Loturidin bleibt gelöst. Die gefällten Rhodanate werden mit Soda zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, die nun beim Verdunsten entstehenden Krystalle aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und schliesslich die leicht verwitternden Krystalle des Loturins von den klar bleibenden des Colloturins mechanisch gesondert. Das Loturidin endlich gewinnt man aus der mit Rhodankalium ausgefällten Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten. Die Rinde lieferte 0,24 § Loturin, etwa 0,02 § Colloturin und 0,06 § Loturidin.

Loturin. Lange, glänzende Prismen, die an trockner Luft rasch verwittern. Leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform und starkem Alkohol. Schmelzp. 234° (uncorrig.). Nahe unter dieser Temperatur beginnt das Loturin, in farblosen Prismen zu sublimiren. Seine alkoholische Lösung reargirt alkalisch. Die verdünnten, sauren oder neutralen Salzlösungen zeigen eine sehr intensive blauviolette Fluorescenz. Eine solche Fluorescenz besitzt auch die im durchfallenden Licht farblose Lösung des Alkaloids in kalter, concentrirter Schwefelsäure. Gerbsäure und Phosphorwolframsäure fällen das Loturin in weissen, amorphen Flocken, letztere vollständig bei Zusatz von Salpetersäure.

Die Salze krystallisiren meistens gut. Ihre Lösungen schmecken bitter, dann brennend scharf.

Colloturin krystallisirt aus Alkohol in langen, an beiden Enden durch Pyramiden begrenzten Prismen, die an der Luft ihren Glanz behalten. Seine Lösung in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure fluorescirt blauviolett.

Loturidin. Zähe, gelbbraune, amorphe Masse, in saurer Lösung blauviolett fluorescirend, mit Salzsäure und Salpetersäure amorphe Salze bildend. Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid, sowie Gerbsäure geben amorphe Fällungen.

Verbenaceae.

Viticin (?) Angeblich in den Samen von *Vitex agnus castus* L. enthaltenes Alkaloid. (LANDERER, Repert. Pharm. 54, pag. 90.)

Cruciferae.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$ (?) Das sulfocyansaure Salz dieser Base findet sich in dem weissen Senfsamen (von *Sinapis alba* L.), anscheinend auch in den Samen von *Sinapis nigra* L. und von *Turritis glabra* L. Jenes Salz wurde zuerst von HENRY u. GAROT 1825 isolirt (Journ. de

Pharm. (2) 17, pag. 1; 20, pag. 63) und als »Sulfosinapin« bezeichnet. BERZELIUS nannte es Sinapin. (Vergl. auch WINCKLER, Repert. Pharm. 41, pag. 169; 67, pag. 257.) v. BABO u. HIRSCHBRUNN (Ann. 84, pag. 10) erkannten die Natur dieser Verbindung und übertrugen den Namen Sinapin auf die darin vorhandene Base. Sie legten ihr die Formel $C_{16}H_{24}NO_5$ bei, für welche GERHARDT die Abänderung in $C_{16}H_{23}NO_5$ vorschlug.

Darstellung. Entöltes Senfmehl wird zuerst mit kaltem, dann mit siedendem 85 proc. Weingeist ausgezogen und vom Auszug die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt, worauf aus der unteren der beiden Schichten, in die sich der Rückstand trennt, allmählich das sulfocyansaure Sinapin herauskrystallisirt. Dasselbe wird aus heissem Weingeist, schliesslich, nach der Behandlung mit Thierkohle, aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Die freie Base hat wegen ihrer leichten Spaltbarkeit nicht anders als in wässriger Lösung gewonnen werden können. Eine solche Lösung wird durch Zersetzung des sauren schwefelsauren Salzes mit Barytwasser erhalten.

Eigenschaften. Die Lösung des Sinapins reagirt alkalisch, fällt Metallsalze, färbt sich beim Verdampfen braun und hinterlässt einen nicht krystallinischen Rückstand. Sie wird durch Alkohol nicht gefällt. Aether nimmt daraus die Base nicht auf.

Salze. Sulfocyansaures S., $C_{16}H_{23}NO_5 \cdot CNSH$. Kleine, farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln, die von Wasser und Weingeist in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer gelöst werden, bei 1?0° schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen. Es sollen zwei Modificationen des Salzes existiren, wovon die eine, aus Weingeist zuerst krystallisirende erst beim Erwärmen, die andere schon in der Kälte mit Eisenchlorid die Rhodanreaction giebt.

Saures schwefelsaures S., $C_{16}H_{23}NO_5 \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus der heissen, weingeistigen, mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung des sulfocyansauren Salzes in rechtwinkligen Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Das neutrale schwefelsaure S., aus dem sauren durch Zusatz von Barytwasser gewonnen, ist eine leicht lösliche, krystallinische Masse.

Salpetersaures und salzsaures S. bilden farblose, leicht lösliche Nadeln. Das Platindoppelsalz wird als harzartiger Niederschlag erhalten. —

Beim Kochen seiner Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden spaltet sich das Sinapin in Sinapinsäure und eine von BABO als »Sinkalin« bezeichnete Base, die von CLAUS u. KEESÉ (Zeitschr. Chem. 1868, pag. 46) als identisch mit Neurin erkannt wurde: $C_{16}H_{23}NO_5 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + C_5H_{15}NO_2$.

Violarieae.

Violin. Angeblich in allen Theilen von *Viola odorata* L., dagegen nicht in *Viola tricolor* enthaltenes Alkaloid, welches BOULLAY aus der Wurzel des Veilchens als blassgelbes, bitter schmeckendes Pulver darstellte (Repert. Pharm. 31, pag. 37).

Anchietin. 1859 von PECKOLT (Arch. Pharm. 97, pag. 271) aus der Wurzel von *Anchietea salubris* ST. HIL., einer brasilianischen Schlingpflanze, dargestellt. Strohgelbe Nadeln, leicht löslich in Alkohol, wenig in heissem Wasser, unlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt violett, dann schwärzlich. Die Salze sind z. Th. krystallisirbar.

Fumariaceae.*)

Corydalin. Von WACKENRODER (1) 1826 in der sogen. *Rad. aristolochiae cavae*, d. h. in der Wurzel von *Corydalis tuberosa* DEC. (*C. cava* SCHWEIGG.) entdeckt, später auch aus der Wurzel von *C. fabacea* PERS. gewonnen (2).

Das Corydalin wurde zuerst von DÖBEREINER (5) analysirt, der die Zusammensetzung $C_{34}H_{44}N_2O_{10\frac{1}{2}}$ berechnete. RUICKHOLDT (6) fand $C_{22\frac{1}{2}}H_{27}NO_9$, LUDWIG (6) nach einer

*) 1) WACKENRODER, KASTNER's Arch. 8, pag. 417. 2) Ders., KASTNER's neues Arch. 2, pag. 427. 3) PESCHIER, TROMMSD. n. Journ. 17, pag. 80. 4) WINCKLER, Pharm. Centralbl. 1832, pag. 301. 5) DÖBEREINER, Ann. 28, pag. 289. 6) RUICKHOLDT, Arch. Pharm. (2) 49, pag. 139. 7) MÜLLER, Viertelj. Pharm. 8, pag. 526. 8) LEUBE, Ebend. 9, pag. 524. 9) WICKE, Ann. 137, pag. 274. 10) HANNON, Journ. chim. méd. (3) 8, pag. 705. 11) PREUSS, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 414.

Analyse des salzsauren Salzes $C_{25}H_{30}NO_{10}$, MÜLLER (7), sowie LEUBE (8) $C_{22}H_{29}NO_7$, während sich aus der neuesten Untersuchung von WICKE (9) die Formel $C_{18}H_{19}NO_4$ ergab.

Darstellung (1, 3, 4, 9). Nach WICKE (9) werden die zerkleinerten Wurzeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei höchstens 50° extrahirt, die durch Absetzen geklärten, dunkelgrünen Auszüge mit Bleiessig ausgefällt und das Filtrat durch Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit. Die saure, hellgrüne Flüssigkeit fällt man mit phosphorwolframsaurem Natrium, trocknet den Niederschlag mit kohlensaurem Calcium ein, und zieht wiederholt mit Alkohol aus. Nach dem Abdestilliren des Alkohols krystallisirt aus dem dickflüssigen Rückstand das Corydalin in sternförmig gruppirten Prismen. Die letzten Mutterlaugen bedürfen einer nochmaligen Ausfällung mit Bleiessig u. s. w., um noch krystallisirtes Alkaloid zu liefern. Dasselbe wird schliesslich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol und jedesmaliges Auspressen von einer harzigen Verunreinigung befreit.

Eigenschaften (9). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus concentrirten Lösungen krystallisirt das Corydalin in farblosen, kurzen Prismen, aus verdünnten in feinen Nadeln. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Wasser fällt daraus das Alkaloid in mikroskopischen Nadeln. Das Corydalin schmilzt bei 130° zu einer braunrothen Flüssigkeit, die zu einer anfangs harzartigen, später krystallinischen Masse erstarrt. Das trockne Alkaloid ist fast geschmacklos. Die Lösungen in Säuren oder in Alkohol schmecken bitter.

Reactionen (9). Durch Gerbsäure wird die alkoholische Lösung flockig gefällt. Der in den Salzlösungen durch Natronlauge erzeugte Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Jodkalium, Rhodankalium, Quecksilberchlorid geben weisse, pikrinsaures Natrium und chromsaures Kalium gelbe, in viel Wasser lösliche Niederschläge. Auch durch Gold- und Platinchlorid entstehen gelbe, krystallinische Fällungen. Concentrirte Schwelelsäure giebt mit Corydalin eine farblose, mit Oxydationsmitteln sich gelb färbende Lösung. Concentrirte Salpetersäure löst mit goldgelber Farbe, unter Zurücklassung einer braunrothen, harzartigen Masse.

Die Salze sind grösstentheils gut krystallisirbar.

Salzsaures C. (6, 9), $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt beim Verdampfen der salzsauren Corydalinlösung in kleinen, weissen, schwer löslichen Nadeln. Ein wasserhaltiges, viel leichter lösliches Salz $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl + 5H_2O$ wird in schönen, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, wenn man eine Lösung des Alkaloids in Schwefelkohlenstoff mit salzsaurem Wasser schüttelt. Aus seiner heiss gesättigten Lösung krystallisirt es unverändert wieder heraus. Salpetersaures C. (3) leicht lösliche Prismen. Schwefelsaure Salze (1). Das saure Salz (9) $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot SO_4H_2$ bildet weisse, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das essigsaure Salz (1, 9) krystallisirt in feinen Nadeln, das oxalsaure (9) in kurzen, dicken Prismen.

Salzsaures Corydalin-Quecksilberchlorid (4, 8) ist ein voluminöser, weisser, das Platindoppelsalz (8, 9) $2(C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$ ein mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag.

Aethylcorydalin (9). Das aus Corydalin und Aethyljodid entstehende Jodid $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot C_2H_5J$ bildet gelbe, wasserfreie Prismen, schwer in Wasser, leichter in Alkohol zu einer goldgelben Flüssigkeit löslich. Es ist nur durch Silberoxyd zersetzbar und liefert damit eine stark alkalische Lösung der freien Ammoniumbase. Ihr Platindoppelsalz ist ein schmutzig gelber, amorpher Niederschlag.

Fumarin. 1829 von PESCHIER (3) im Kraut von *Fumaria officinalis* L. beobachtetes, trotz späterer Untersuchungen von HANNON (10) und PREUSS (11) sehr wenig bekanntes Alkaloid.

Darstellung (11). Der mit essigsäurehaltigem Wasser bereitete Auszug wird mit Bleiessig ausgefällt, das entbleite Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit metawolframsaurem Natrium gefällt. Den Niederschlag trocknet man mit Bleihydroxyd ein, kocht mit Alkohol aus, löst den Verdunstungsrückstand wieder in essigsäurehaltigem Wasser, fällt mit Bleiessig und darauf das entbleite und concentrirte Filtrat mit Kalilauge. Der getrocknete Niederschlag wird mit warmem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, die Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum eingetrocknet und dem Rückstand durch absoluten Alkohol das Alkaloid entzogen.

Eigenschaften. Unregelmässig sechsseitig, monokline Prismen, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, nur wenig in Wasser, unlöslich in Aether, alkalisch reagirend, von bitterem Geschmack.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz bilden schwer lösliche Prismen, das essigsaure seideglänzende Nadelbüschel.

Gold- und Platindoppelsalz krystallisiren in Octaëdern.

Papaveraceae.*)

Opium-Alkaloide. Das Opium, der nach dem Anritzen aus den fast reifen Samenkapseln des Mohns, *Papaver somniferum* L., ausgeflossene und an der Luft

*) 1) Derosne, Ann. de Chimie 45, pag. 257. 2) Seguin, Ebend. 92, pag. 225. 3) Sertürner, Gilbert's Ann. 55, pag. 61; 57, pag. 192; 59, pag. 50. 4) Robiquet, Ann. chim. phys. 5, pag. 275. 5) Ders., Ebend. 51, pag. 232. 6) Pelletier, Ebend. 50, pag. 240. 7) Ders., Ebend. 63, pag. 185. 8) Duflos, Schweigg. Journ. 61, pag. 105. 9) Regnault, Ann. 26, pag. 10. 10) Liebig, Ann. 26, pag. 42. 11) Petit, Journ. de Pharm. 13, pag. 170. 12) Hesse, Ann. Suppl. 4, pag. 50. 13) Attfield, Arch. Pharm. (3) 4, pag. 438. 14) Charbonnier, Journ. de Pharm. (4) 7, pag. 348. 15) Liebig, Poggend. Ann. 21, pag. 1. 16) Oppermann, Ann. 58, pag. 47. 17) Laurent, Ann. chim. phys. (3) 19, pag. 361, 18) Hottot, Journ. de Pharm. (2) 10, pag. 475. 19) Henry u. Plisson, Ebend. 14, pag. 241. 20) Girardin, Ebend. 14, pag. 241. 21) Merk, Geiger's Pharm. (Liebig 1843), pag. 1188. 22) Winckler, Repert. Pharm. 39, pag. 468. 23) Wittstock, Berzelius' Lehrb. III. Aufl. 6, pag. 275. 24) Gregory. Ann. 7, pag. 261. 25) Preuss, Ann. 26, pag. 93. 26) Mohr, Ann. 35, pag. 119. 27) Herzog, Arch. Pharm. (2) 33, pag. 158. 28) Schachtrupp, Ebend. 132, pag. 1. 29) de Vry, Journ. de Pharm. (3) 17, pag. 439. 30) Anderson, Journ. pr. Ch. 57, pag. 358; 89, pag. 79. 31) Tilloy, Journ. de Pharm. 13, pag. 31. 32) N. Jahrb. Pharm. 34, pag. 152. 33) Gobley, Journ. de Pharm. (4) 2, pag. 156. 34) Hesse, Ann. Supplem. 8, pag. 332. 35) Guibourt, Journ. de Pharm. 41, pag. 5, 97, 177. 36) Howard, Pharm. J. Trans. (3) 6, pag. 721. 37) Proctor, Ebend., pag. 1024. 38) Hesse, Ann. 153, pag. 47. 39) Flückiger, Pharm. J. Trans. (3) 5, pag. 845. 40) Schabus, Bestimmung d. Krystallgestalten. Wien 1855, pag. 74. 41) Decharme, Ann. chim. phys. (3) 68, pag. 160. 42) Helwig, Zeitschr. anal. Ch. 3, pag 43, 43) Schröder, Ber. 1880, pag. 1074. 44) Prescott, Pharm. J. Trans. (3) 6, pag. 404. 45) Bouchardat, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 213. 46) Hesse, Ann. 176, pag. 190. 47) Robinet, Journ. de Pharm. (2) 13, pag. 24. 48) Husemann, Ann. 128, pag. 305; Arch. Pharm. (3) 6, pag. 231. 49) Fröhde, Arch. Pharm. (2) 126, pag. 54. 50) Lefort, Journ. de Pharm. (3) 40, pag. 97. 51) Struve, Zeitschr. anal. Ch. 1873, pag. 174. 52) Dupré, Chem. news 8, pag. 267. 53) Nadler, Arch. Pharm. 202, pag. 553. 54) Weppen, Zeitschr. anal. Ch. 1874, pag. 454 55) Selmi, Ber. 1876. pag. 195. 56) Pellagri, Ber. 1877, pag. 1384. 57) Tattersall, Chem. news 41, pag. 63. 58) Vitali, Ber. 1881, pag. 1583. 59) Lindo, Chem. news 37, pag. 158. 60) Fraude, Ber. 1879, pag. 1558. 61) Dragendorff u. Kauzmann, Zeitschr. anal. Ch. 1869, pag. 243. 62) Bornträger, Arch. Pharm. 217, pag. 119. 63) Landsberg, Pflüger's Arch. 23, pag. 413. 64) Guillermond, Journ. de Pharm (3) 16, pag. 17; (4) 6, pag. 102. 65) Guibourt, Zeitschr. anal. Ch. 1862, pag. 381. 66) Fordos, Journ. pr. Ch. 71, pag. 335. 67) Hager, Zeitschr. anal. Ch. 1865, pag. 204. 68) Schacht, Ebend. 1863, pag. 229. 69) Flückiger, Pharm. Zeitung 1879, No. 57. 70) Mylius, Arch. Pharm. 215, pag. 310. 71) Schacht, Ebend. (2) 125, pag. 50. 72) Procter, Pharm. J. Trans. (3) 1, pag. 805. 73) Prescott, Ebend. (3) 10, pag. 66, 128, 182. 74) Fleury, Journ. de Pharm. (4) 6, pag. 99. 75) Kieffer, Ann. 103, pag. 271. 76) Mill, Pharm. J. Trans. (3) 2, pag. 465. 77) Stein, Arch. Pharm. (2) 148, pag. 150. 78) Mylius, Ber. 1881, pag. 1122. 79) Tausch, Chem. Centralbl. 1880, pag. 150. 80) Hesse, Ann. 202, pag. 151, 81) Schmidt, Ber. 1877, pag. 194. 82) Winckler, Chem. Centralbl. 1851, pag. 145. 83) Bauer, Arch. Pharm. (3) 5, pag. 214. 84) Elderhorst, Ann. 74, pag. 80. 85) Choulant, Gilbert's Ann. 56, pag. 343. 86) Bödeker, Ann. 71. pag. 63. 87) Pelletier u. Caventou, Ann. chim. phys. 12, pag. 122. 88) How, Chem. Centralbl. 1855, pag. 93. 89) Pettenkofer, Repert. Pharm. 4, pag. 45. 90) Choulant, Gilbert's Ann. 59, pag. 412. 91) Dollfus, Ann. 65,

zu einer weichen Masse eingetrocknete Milchsaft, enthält eine grosse Anzahl von Alkaloiden, von denen das quantitativ überwiegende und arzneilich weitaus

pag. 214. 92) GOEBEL, Repert. Pharm. 11, pag. 83. 93) MERCK, Ann. 24, pag. 46. 94) OUDEMANNS, Ann. 166, pag. 77. 95) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 38, pag. 455. 96) ARPPE, Journ. pr. Ch. 53, pag. 331. 97) KARMRODT, Ann. 81, pag. 171. 98) HINTERBERGER, Ann. 77, pag. 205. 99) SCHWARZENBACH, Viertelj. Pharm. 8, pag. 518. 100) GRÄFINGHOFF, Journ. pr. Ch. 95, pag. 221. 101) JÖRGENSEN, Ber. 1869, pag. 460, 102) SCHMIDT, Ber. 1875, pag. 1274. 103) WRIGHT, Chem. soc. J. 25, pag. 150, 540, 652. 104) Ders., Ebend. (2) 12, pag. 1031. 105) BECKETT u. WRIGHT, Ebend. (2) 13, pag. 15. 106) WRIGHT u. RENNIE, Ebend. 37, pag. 609. 107) POLSTORFF, Ber. 1880, pag. 98. 108) CHASTAING, Compt, rend. 94, pag. 44. 109) MAYER, Ber. 1871, pag. 121. 110) SCHÜTZENBERGER, Bull. soc. chim. (2) 4, pag. 176. 111) BROOCKMANN u. POLSTORFF, Ber. 1880, pag. 88. 112) Dies., Ebend., pag. 86. 113) Dies., Ebend., pag. 91, 92. 114) ARPPE, Ann. 55, pag. 96. 115) LAURENT u. GERHARDT, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 112. 116) MATTIESSEN u. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. 17, pag. 455; Ann. Supplem. 7, pag. 170. 117) GRIMAUX, Compt. rend. 92, pag. 1140. 118) HESSE, Ber. 1881, pag. 2249. 119) GRIMAUX, Compt. rend. 93, pag. 67. 120) BECKETT u. WRIGHT, Chem. soc. J. (2), 13, pag. 689. 121) GRIMAUX, Compt. rend. 93, pag. 217. 122) HUPPERT, Ber. 1871, pag. 881. 123) WERTHEIM, Ann. 73, pag. 210. 124) KRAUT, Ann. 128, pag. 285. 125) ANDERSON, Ann. 75, pag. 82. 126) HOW, Ann. 88, pag. 336. 127) POLSTORFF, Ber. 1880, pag. 93. 128) MATTHIESSEN u. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. 17, pag. 460; 18, pag. 83. Ann. Supplem. 7, pag. 177, 364. 129) MAYER u. WRIGHT, Chem. news. 27, pag 317. 130) Dies., Ber. 1872, pag. 1109. 131) WRIGHT, Proc. Roy. Soc. 20, pag. 8, 203, 278. 132) ROBIQUET, Ann. chim. phys. 51, pag. 259. 133) ANDERSON, Ann. 77, pag. 341, 134) MERCK, Ann. 11, pag. 279. 135) WINCKLER, Repert. Pharm. 44, pag. 459. 136) JOBST, N. Repert. Pharm. 21, pag. 4. 137) MILLER, Ann. 77, pag. 381. 138) KEFERSTEIN, Poggend. Ann. 99, pag. 275. 139) SENARMONT, Jahresber. 1857, pag. 416. 140) KUBLY, Russ. Zeitschr. Pharm. 5, pag. 457. 141) BOUCHARDAT u. BOUDET, Ann. 88, pag. 213. 142) HUNT, Sillim. Amer. J. (2) 19, pag. 416. 143) HESSE, Ann. Supplem. 8, pag. 261. 144) DRAGENDORFF, Russ. Zeitschr. Pharm. 2, pag. 457. 145) SCHNEIDER, Journ. pr. Ch. (2) 6, pag. 455. 146) TRAPP, Russ. Zeitschr. Pharm. 2, pag. 1. 147) COUERBE, Ann. 17, pag. 173. 148) GERHARDT, Ann. 44, pag. 280. 149) ANDERSON, Edinb. new phil. Journ. 50, pag. 103. 150) HAIDINGER, Poggend. Ann. 80, pag. 553. 151) BROWN, Ann. 92, pag. 325. 152) ARZRUNI, Zeitschr. Krystallogr. 1, pag. 302. 153) BROWN u. FRASER, Chem. news 17, pag. 282. 154) GRIMAUX, Compt. rend. 93, pag. 591. 155) v. GERICHTEN, Ann. 210, pag. 105. 156) WANKLYN u. CHAPMAN, Chem. soc. J. (2) 6, pag. 161. 157) WRIGHT, Proc. Roy. Soc. 19, pag. 371, 504; 20, pag. 8. 158) ARMSTRONG, Chem. soc. J. (2) 9, pag. 56. 159) BECKETT u. WRIGHT, Chem. soc. J. (2) 12, pag. 312. 160) WRIGHT, Ebend., pag. 107. 161) MATTHIESSEN u. BURNSIDE, Proc. Roy. Soc. 19, pag. 71. 162) WRIGHT, Ber. 1871. pag. 862. 163) ROBIQUET, Ann. chim. phys. 51, pag. 226. 164) DUMAS u. PELLETIER, Ebend. 24, pag. 185. 165) PELLETIER, Ebend. 50, pag. 269. 166) LIEBIG, Ann. 26, pag. 35. 167) BLYTH, Ann. 50, pag. 29. 168) MATTHIESSEN u. FOSTER, Proc. Roy. Soc. 11, pag. 55; 12, pag. 501. Chem. soc. J. (2) 1, pag. 342. 169) HESSE, Ann. Supplem. 8, pag. 284. 170) WERTHEIM, Ann. 73, pag. 208. 171) HINTERBERGER, Ann. 77, pag. 207; 82, pag. 319. 172) HESSE, Ann. 178, pag. 241. 173) T. u. H. SMITH, Pharm. J. Trans. (2) 5, pag. 317. 174) JELLET, Chem. news 9, pag. 216. 175) BECKETT u. WRIGHT, Chem. soc. J. 1876. 1, pag. 164, 652. 176) WÖHLER, Ann. 50, pag. 1. 177) REYNOSO, Compt. rend. 34, pag. 795. 178) BECKETT u. WRIGHT, Chem. soc. J. (2) 13, pag. 573. 179) HOFMANN, Ann: 75, pag. 367. 180) WILLIAMS, Chem. Gaz. 1858, pag. 381. 181) ANDERSON, Ann. 86, pag. 179. 182) MATTHIESSEN u. WRIGHT, Ann. Supplem. 7, pag. 63. 183) MATTHIESSEN, Ann. Supplem. 7, pag. 59. 184) MATTHIESSEN u. FOSTER, Ann. Supplem. 5, pag. 332. 185) v. GERICHTEN, Ber. 1881, pag. 310. 186) BECKETT u. WRIGHT, Chem. soc. J. 1876. 1, pag. 461. 187) WRIGHT, Ebend. 1877. 2, pag. 525. 188) v. GERICHTEN, Ber. 1880, pag. 1635. 189) PELLETIER, Ann. 5, pag. 154, 163. 190) COUERBE, Ann. 17, pag. 171. 191) HESSE, Ann. 129, pag. 250. 192) Ders., Ber. 1874, pag. 105. 193) STEIN, Journ. pr. Ch. 106, pag. 310. 194) VOGEL, Ber. 1874, pag. 906. 195) WINCKLER,

wichtigste, das Morphin, die erste überhaupt bekannt gewordene Pflanzenbase ist.

Die zur Zeit bekannten Opiumalkaloide sind die folgenden:

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$.	Pseudomorphin $C_{17}H_{19}NO_4$.
Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$.	Cryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$.
Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$.	Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$ (?)
Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$.	Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$.
Codamin $C_{20}H_{25}NO_9$.	Meconidin $C_{21}H_{23}NO_4$.
Laudanin $C_{20}H_{24}NO_4$.	Gnoscopin $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$ (?)
Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$.	Oxynarcotin $C_{22}H_{23}NO_8$.
Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$.	Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$.
Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$.	

Allem Anschein nach ist hiermit die Reihe der im Opium enthaltenen Basen noch nicht geschlossen. Als Alkaloide, die nicht im Opium, aber in den Samenkapseln von Papaver-Arten gefunden wurden, reihen sich an: das Rhoeadin $C_{21}H_{21}NO_6$ und das Papaverosin.

Wie die Zusammenstellung der empirischen Formeln zeigt, sind verschiedene Opiumbasen unter sich isomer, andre können als Glieder einer homologen Reihe aufgefasst werden. Die daraus zu entnehmende nahe Beziehung der einzelnen Opiumbasen zu einander ist für Morphin und Codeïn experimentell erwiesen, insofern letzteres als ein Methyläther des Morphins aus diesem dargestellt werden kann. Ebenso hat man das Hydrocotarnin als künstliches Derivat des Narcotins erhalten.

Wie die absolute Menge der bekannteren Opiumbasen in dem Opium von den Culturbedingungen und Witterungsverhältnissen abhängig ist und schon aus diesem Grunde in den verschiedenen Opiumsorten sehr verschieden gefunden wird, so scheint auch das Mengenverhältniss der einzelnen Alkaloide innerhalb weiter Grenzen zu schwanken, auch ist keineswegs ausgemacht, dass in jedem Opium alle überhaupt bekannten Opiumbasen enthalten sind.

Der Morphingehalt des Opiums, durch welchen der Werth des letzteren wesentlich bedingt wird, ist nicht nur bei den verschiedenen Handelssorten (türkischem, egyptischem, persischem, indischem Opium), sondern auch bei Opium

---

Repert. Pharm. 59, pag. 1. 196) PETIT, Bull. soc. chim. (2) 18, pag. 534. 197) BECKETT u. WRIGHT, Chem. soc. J. (2) 13, pag. 699. 198) PELLETIER, Journ. de Pharm. (2) 21, pag. 565; 22, pag. 29. 199) COUERBE, Ann. chim. phys. (2) 59, pag. 155. 200) KANE, Ann. 19, pag. 7. 201) MERCK, Ann. 66, pag. 125. 202) Ders., Ann. 73, pag. 50. 203) ANDERSON, Ann. 94, pag. 235. 204) H. KOPP, Ann. 66, pag. 127. 205) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 38, pag. 456. 206) HOW, Ann. 92, pag. 336. 207) DESCHAMPS, Ann. chim. phys. (4) 1, pag. 453. 208) HESSE, Ann. 141, pag. 87. 209) T. u. H. SMITH, Pharm. J. Trans. (2) 8, pag. 595, 716. 210) HESSE, Ann. 140, pag. 145. 211) Ders., Ann. 149, pag. 35. 212) Ders., Ann. 185, pag. 329. 213) T. u. H. SMITH, Pharm. J. Trans. (3) 9, pag. 82. 214) MERCK, Ann. 21, pag. 201. 215) v. GERICHTEN, Ann. 212, pag. 165. 216) GODEFFROY, Journ. de Pharm. 10, pag. 635. 217) PROBST, Ann. 29, pag. 113. 218) REULING, Ann. 29, pag. 131. 219) POLEX, Arch. Pharm. 116, pag. 77. 220) WILL, Ann. 35, pag. 113. 221) MASING, Arch. Pharm. 208, pag. 224. 222) DRAGENDORFF, Russ. Zeitschr. Pharm. 2, pag. 457. 223) SCHNEIDER, Journ. pr. Ch. (2) 6, pag. 460. 224) DANA, Magaz. f. Pharm. 23, pag. 125. 225) PROBST, Ann. 31, pag. 241. 226) SCHIEL, Ann. 43, pag. 233. 227) Ders., Journ. pr. Ch. 67, pag. 61. 228) GIBB, Viertelj. Pharm. 10, pag. 56. 229) WAYNE, Ebend. 6, pag. 254. 230) RIEGEL, Jahrb. Pharm. 11, pag. 102. 231) WALZ, Ebend. 7, pag. 282; 8, pag. 147, 209. 232) v. GERICHTEN u. SCHRÖTTER, Ann. 210, pag. 396. 233) Dies., Ber. 1882, pag. 1484. 234) SELMI, Monit. scientif (3) 8, pag. 877.

von derselben Herkunft ein sehr verschiedener. Nach HESSE (34) hängt er wesentlich von dem Stadium der Reife ab, in welchem den Mohnkapseln das Opium entnommen wird. Er vermindert sich mit der zu weit fortschreitenden Reife und verschwindet schliesslich ganz.

GUIBOURT (35) fand in 21 Proben Smyrnaer Opiums 11,70—21,46 %, im Mittel 14,72 % Morphin, in 3 Proben egyptischen Opiums 5,81, 6,60 und 12,21 %, in persischem Opium 11,37 %, im ostindischen Patna-Opium zum Arzneigebrauch 7,72 %, in solchen zum Rauchen 5,27 %, im algierischen Opium 12,10 %, in französischem Opium 12,10—22,88 %. (Alle Bestimmungen auf das bei 100° getrocknete Opium bezogen. Der Wassergehalt des Opiums beträgt gewöhnlich 15—17, zuweilen bis 24 %.)

HOWARD (36) fand in einem guten persischen Opium 10,40 %, PROCTOR (37) in einem schlechten nur 0,25 % Morphin. Ueber die Zusammensetzung verschiedener Opiumsorten vgl. auch FLÜCKIGER (39).

Von dem für den Arzneigebrauch bestimmten Opium wird ein Minimalgehalt von 10 % (der Trockenzubstanz) an Morphin verlangt.

Von den andern Opiumalkaloiden kommt das Narcotin in nächstgrösster Menge im Opium vor, während die Menge der übrigen sehr zurückbleibt. F. und H. SMITH geben beispielsweise den Gehalt eines guten, 10 % Morphin enthaltenden Opiums an andern Alkaloiden durch folgende Zahlen an: Narcotin 6,00 %, Papaverin 1,00 %, Codeïn 0,3 %, Thebaïn 0,15 %, Narceïn 0,02 %. HESSE (38) fand in einem türkischen Opium, welches 8,3 % Morphin enthielt, nur 0,0058 % Lanthopin, 0,0052 % Laudanin und 0,0033 % Codamin.

Ausser den Alkaloiden enthält das Opium noch als charakteristischen Bestandtheil die Meconsäure.

Vergleichende Versuche über die physiologische Wirkung der bekannteren Opiumbasen sind u. A. von CL. BERNARD (Compt. rend. 59, pag. 406) angestellt worden.

Morphin. $C_{17}H_{19}NO_3$. Nachdem schon 1803 von DEROSNE (1), 1804 von SEGUIN (2) und von SERTÜRNER krystallisirbare Substanzen (unreines Morphin resp. Narcotin) gewonnen waren, wurde 1816 von SERTÜRNER (3) das Morphin (»Morphium«) rein dargestellt und als salzbildende Base erkannt. Eingehender untersucht wurde es dann zunächst namentlich von ROBIQUET (4, 5), PELLETIER (6, 7), DUFLOS (8), REGNAULT (9), LIEBIG (10).

Zusammensetzung. Das Morphin wurde von zahlreichen Chemikern mit anfänglich sehr abweichenden Resultaten analysirt. LIEBIG (15) stellte dann die Formel $C_{17}H_{18}NO_3$ auf. REGNAULT (9) fand $C_{17\frac{1}{2}}H_{20}NO_3$. LAURENT (17) gab die Formel $C_{17}H_{19}NO_3$, welche jetzt allgemein angenommen ist. Nur WRIGHT (103, 104), glaubt sie zu $C_{34}H_{38}N_2O_6$ verdoppeln zu müssen.

Vorkommen. Ausser im Opium ist das Morphin in den Samenkapseln und in geringerer Menge in den übrigen Theilen der verschiedenen Spielarten von *Papaver somniferum* L. enthalten, und zwar am reichlichsten nahe vor der Zeit der Reife. PETIT (11) fand es in einem aus den Blättern, Stengeln und Kapseln von *P. orientale* L. bereiteten Extract. Auch eine nicht zur Gattung *Papaver* gehörende Papaveracee, *Argemone mexicana* L. soll Morphin enthalten (14). Dagegen findet sich das Morphin, früheren Angaben entgegen, weder in den Samenkapseln (12) noch in den Blumenblättern (13) von *P. rhoeas* L. Im Opium ist das Morphin in löslicher Form, anscheinend als meconsaures und schwefelsaures Salz enthalten.

Gewinnung (4, 8, 18—28). Von den zahlreichen vorgeschlagenen Darstellungsmethoden empfiehlt sich die von MOHR angegebene, welche sich auf die Löslichkeit des Morphins in Kalkwasser gründet, namentlich dadurch, dass sie von vornherein die Beimengung der meisten andern Opiumbasen ausschliesst: Das zerschnittene Opium wird dreimal mit etwa der dreifachen Menge heissem Wasser ausgezogen, die abgepresste Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft und in eine aus $\frac{1}{4}$ Thl. Kalk und 8 Thln. Wasser bereitete siedende Kalkmilch eingetragen. Nachdem kurze Zeit gekocht ist, wird colirt, der Rückstand noch zweimal mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit auf das doppelte Gewicht des angewandten Opiums eingedampft, filtrirt, darauf noch heiss mit Salmiak ($\frac{1}{16}$ vom Gewicht des Opiums) versetzt und im Sieden erhalten, so lange noch Ammoniak entweicht. Das nach längerer Zeit in braunen, körnigen Massen ausgeschiedene Morphin löst man in Salzsäure, reinigt das salzsaure Morphin durch Umkrystallisiren und eventuell durch Behandlung mit Thierkohle, zersetzt es durch Ammoniak und krystallisirt das Morphin aus Alkohol (26). Mann kann auch die Reinigung des rohen Morphins durch Lösen in kalter Kalilauge, Entfärbung dieser Lösung mit Thierkohle und Fällung mit Salmiak bewirken (27). Nach DE VRY (29) wird nicht aus jedem Opium der ganze Morphingehalt durch reines Wasser ausgezogen, so dass in manchen Fällen die vielfach vorgeschlagene Extraction mit verdünnten Säuren vorzuziehen ist. Hierbei wird auch das Narcotin in Lösung gebracht, welches bei der Behandlung mit reinem Wasser wesentlich im Rückstand bleibt. Dasselbe kann indess mit Benutzung seiner Unlöslichkeit in Kalilauge von dem Morphin leicht getrennt werden. Nach der Methode von GREGORY (24), welche sich namentlich empfiehlt, wenn auch die Gewinnung der übrigen bekannteren Opiumalkaloide beabsichtigt wird, zieht man das Opium wiederholt mit lauwarmem Wasser aus, verdampft die Auszüge unter Zusatz von gepulvertem Marmor zur Syrupsconsistenz, fügt überschüssiges Chlorcalcium hinzu und kocht einige Minuten lang. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt, nochmals mit etwas Marmor eingedampft, von dem sich absetzenden meconsauren Calcium getrennt und zum Syrup eingeengt. Dieser erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei von Krystallen, welche durch Auspressen von der schwarzen Mutterlauge möglichst befreit und unter Zusatz von Thierkohle aus wenig Wasser umkrystallisirt werden. Sie sind ein Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn. Ammoniak fällt aus ihrer Lösung nur das Morphin. Aus dem eingedampften Filtrat scheidet man durch Kochen mit Kalilauge das Codeïn ab. Die schwarze, dickliche Mutterlauge von dem salzsauren Morphin und Codeïn kann man nach dem folgenden, von ANDERSON (30) angegebenen Verfahren auf Narcotin, Papaverin, Thebaïn und Narceïn und das indifferente, stickstofffreie Meconin verarbeiten: Sie wird mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak vollständig ausgefällt; der wiederholt mit Wasser angefeuchtete und stark ausgepresste Niederschlag, aus Narcotin, Thebaïn und einem Theil des Papaverins bestehend, wird mit Weingeist ausgekocht. Beim Erkalten krystallisirt Narcotin mit etwas Papaverin. Man wäscht das Gemenge mit wenig kaltem Weingeist, rührt es mit concentrirter Kalilauge an, wäscht mit Wasser und krystallisirt das Narcotin wiederholt aus Weingeist, wobei das Papaverin in den Mutterlaugen bleibt. Aus dem Verdampfungsrückstand der letzteren wird durch verdünnte Essigsäure nur das Papaverin aufgenommen, während der Rest des Narcotins ungelöst bleibt. Man fällt das Papaverin durch Ammoniak und krystallisirt es aus heissem Weingeist — Die weingeistige Mutterlauge von der ursprünglichen Krystallisation des Narcotins und Papaverins enthält vorwiegend Thebaïn mit Papaverin. Ihr Verdunstungsrückstand wird in heisser, verdünnter Essigsäure aufgenommen und die essigsaure Lösung mit basisch essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag enthält ausser harzigen Substanzen etwas Narcotin und die Hauptmenge des Papaverins. Man digerirt ihn mit Alkohol, verdampft den Auszug, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und gewinnt aus der Lösung Krystalle des in Salzsäure schwer löslichen salzsauren Papaverins, aus welchen die Base durch Fällen mit Ammoniak und Krystallisiren aus Weingeist rein erhalten wird. — Die mit Bleiessig ausgefällte Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure von Blei befreit, durch Ammoniak das Thebaïn gefällt und durch Krystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das Filtrat von der ursprünglichen Ammoniakfällung der schwarzen Morphinmutterlauge enthält ausser Meconin und etwas Papaverin hauptsächlich Narceïn. Man fällt mit neutralem essigsauren Blei aus, entbleit das Filtrat mit Schwefelsäure, übersättigt mit Ammoniak und ver-

dunstet in gelinder Wärme, worauf in der Kälte allmählich das Narceïn herauskrystallisirt. Die weiter verdampfte Mutterlauge giebt an Aether das Meconin und den Rest des Papaverins ab, von denen nur letzteres durch Salzsäure gelöst wird.

Anstatt des Opiums können auch die getrockneten Samenkapseln des Mohns auf Morphin verarbeitet werden, wozu schon TILLOY (31) eine Methode angab. Man hat vorgeschlagen (32), dieselben anstatt des Opiums als Material für die Gewinnung des Morphins nach dem MOHR'schen Verfahren zu benutzen, um diese von der Opiumgewinnung unabhängig zu machen.

GOBLEY (33) empfiehlt, das Opium zunächst mit Terpentinöl bei 100° auszuziehen, um das Narcotin und eine kautschukartige Substanz zu entfernen und dadurch die Reindarstellung des Opiums zu erleichtern.

Eigenschaften. Das Morphin krystallisirt aus Weingeist in weissen, seideglänzenden Nadeln oder beim langsamen Verdunsten in derberen, durchsichtigen Prismen des rhombischen Systems (40, 41). Spec. Gew. 1,317—1,326 (43). Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht (79). Nahe über 120° schmilzt das Morphin und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Durch sehr vorsichtiges stärkeres Erhitzen lassen sich kleine Mengen unzersetzt sublimiren (42).

Das Morphin ist geruchlos, schmeckt im trocknen Zustande schwach, in gelöstem stark bitter, wirkt in sehr geringen Dosen schlaferregend, in grösseren stark giftig. Es löst sich in 40 Thln. kaltem, in 30 Thln. siedendem, absolutem Alkohol.

1 Liter Wasser löst bei 10° 0,1 Gramm, bei 20° 0,2 Gramm, bei 30° 0,3 Gramm und bei 40° 0,4 Gramm Morphin. Ueber 45° nimmt die Löslichkeit rascher zu (108). In reinem Aether, in Benzol und fetten Oelen, nach PRESCOTT (44) auch in reinem Chloroform, ist es fast unlöslich. Von kaltem Amylalkohol bedarf es etwa 400 Thle., von siedendem 90 Thle, von kaltem Essigäther gegen 500 Thle. zur Lösung. Sehr leicht wird es von den wässrigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden gelöst. Von wässrigem Ammoniak (spec. Gew. 0,97) sind 117 Thle. erforderlich. In kleiner Menge wird das Alkaloid auch von kohlensaurem Ammoniak und Salmiak aufgenommen. In frisch gefälltem Zustande löst sich das Morphin in manchen Lösungsmitteln, namentlich in Aether, viel reichlicher, als nachdem es krystallinisch geworden ist.

Die weingeistige Lösung reagirt deutlich alkalisch. Das Morphin wirkt linksdrehend. BOUCHARDAT fand $(\alpha)_r = -88,04$ für die Lösung in verdünnten Säuren (45). In der alkoholischen Lösung ist das Drehungsvermögen ungefähr ebenso gross. In alkalischen Lösungen ist dasselbe kleiner. Es wurde für diese von HESSE (46) genauer bestimmt.

Reactionen. Mit neutraler Eisenchloridlösung geben Morphinsalze eine intensiv dunkelblaue Färbung (47, 6). Die Reaction ist sehr charakteristisch, setzt aber eine nicht zu grosse Verdünnung und die Reinheit des zu erkennenden Morphins voraus. — Wird eine kleine Menge Morphin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach 12—24 Stunden oder nach kurzem Erhitzen auf 100—150° mit einem Tropfen Salpetersäure oder einigen Körnchen Salpeter versetzt, so entsteht eine prachtvoll blauviolette Färbung, die bald in ein langsam zu Orangegelb abblassendes dunkles Blutroth übergeht (48). Anstatt der Salpetersäure können Chlorwasser, chlorsaures Kalium und namentlich unterchlorigsaures Natrium angewandt werden. Die Reaction gestattet noch die Erkennung von $\frac{1}{100}$ Milligr. Morphin. — Durch Eisenchlorid wird die auf 150° erhitzt gewesene schwefelsaure Lösung vorübergehend blutroth, dann violett, schliesslich schmutzig grün gefärbt. — Eine frisch bereitete Lösung von 1—5 Milligr. molybdänsaurem Natrium oder Ammoniak in je 1 CC concentrirter Schwefelsäure ruft beim Zusammentreffen mit Morphin eine schön violette Färbung hervor, die bald in Blau, dann in ein schmutziges Grün übergeht und endlich verschwindet (49). Diese Reaction übertrifft die mit Schwefelsäure und

Salpetersäure eintretende noch an Empfindlichkeit, ist aber weniger unzweideutig. Beide Reactionen werden durch die gewöhnlichen Beimengungen des aus organischen Gemengen noch nicht völlig rein isolirten Morphins nicht gestört.

Da Jodsäure und Ueberjodsäure durch Morphin schon in der Kälte reducirt werden, so können z. B. durch jodsaures Natrium und Schwefelsäure und Prüfung der gelb gewordenen Flüssigkeit mit Chloroform oder Stärkekleister noch sehr geringe Mengen des Alkaloids nachgewiesen werden. Die Reaction hat natürlich für sich wenig Beweiskraft. Sie wird dadurch charakteristischer, dass die gelbe Färbung der mit Jodsäure versetzten Morphinlösung auf Zusatz von Ammoniak nicht verschwindet, sondern noch intensiver und dunkler wird (50).

Wird Morphin mit etwas überschüssiger Jodsäurelösung behandelt und die Masse mit Schwefelsäure versetzt, so entsteht eine orangerothe Färbung, die beim Sättigen mit Soda in Rothviolett übergeht (234).

Auch rothes Blutlaugensalz, sowie Goldchlorid und salpetersaures Silber werden durch Morphinlösungen reducirt. Der in Morphinlösungen durch Phosphormolybdänsäure erzeugte Niederschlag wird durch concentrirte Schwefelsäure blau, beim Erwärmen dunkelbraun gefärbt und giebt mit Jodsäure und Chloroform die Jodreaction (51, 52). Wird Morphin mit einem Gemisch aus 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser auf 150° erhitzt, so entsteht Sulfomorphid, welches nach dem Erkalten durch Ammoniak gefällt wird, sich rasch röthlichbraun färbt und beim Schütteln mit Chloroform diesem eine rosenrothe Farbe ertheilt (53). Mischungen von Morphin mit etwas Zucker werden auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure rosenroth bis weinroth, besonders deutlich, wenn nachträglich einige Tropfen Bromwasser hinzugefügt werden (54). Verdampft man einen Tropfen verdünnter Morphinlösung in gelinder Wärme mit einer kalt bereiteten Lösung von Mennige in Eisessig, so bleibt ein Rückstand, dessen zunächst gelbe Farbe durch Orangeroth in Violett übergeht. (Unterscheidung von einem Jodsäure reducirenden und mit Eisenchlorid sich blau färbenden Cadaveralkaloid.) (55)

Wird eine Spur Morphin in starker Salzsäure gelöst und mit einem Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure bei 100—120° verdampft, so tritt eine selbst bei Gegenwart verkohlender Substanzen leicht erkennbare Purpurfärbung ein. Fügt man zum Verdampfungsrückstand wieder Salzsäure und neutralisirt mit doppelt kohlensaurem Natrium, so entsteht eine luftbeständige violette Färbung, die nicht in Aether übergeht. Werden aber noch einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zugesetzt, so geht das Violett in Grün über, und die grüne Substanz wird von Aether mit Purpurfarbe gelöst (56). Löst man Morphin in concentrirter Schwefelsäure und rührt etwas arsensaures Natrium ein, so entsteht eine blauviolette Färbung, die beim Erwärmen in Hellgrün übergeht. Letztere Farbe wird durch Wasserzusatz in Rosenroth und dann in Blau verwandelt (57, 58). In kalter concentrirter Schwefelsäure gelöstes Morphin färbt sich mit Eisenchlorid indigblau (59). Beim Zusammenreiben von Jodsäureanhydrid mit Morphin entsteht eine tief violette, dann hellbraune Färbung (60).

Von den allgemeinen Fällungsreagentien für Alkaloide geben Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid und Jod-Jodkalium mit schwefelsaurem Morphin noch bei einer Verdünnung von 1:5000 Trübung oder Niederschlag, bei der Verdünnung 1:1000 bewirken auch Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid Niederschläge, von denen der erstere amorph, der letztere, erst allmählich entstehende, krystallinisch ist. Gerbsäure trübt schwach. Bei der Verdünnung 1:100 erzeugt Pikrinsäure einen starken Niederschlag, Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag, Platinchlorid geringe Fällung, während dichromsaures Kalium kaum trübt und Rhodankalium, sowie Blutlaugensalz noch keine Fällung geben. (DRAGENDORFF). Durch Alkalien oder Ammoniak wird das Morphin aus seinen Salzlösungen als anfangs amorpher, aber bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigen Alkalien sehr leicht, in Ammoiak nur sehr wenig löst. Auch kohlensaure und doppeltkohlensaure Alkalien fällen kohlensäurefreies Morphin. Nach Zusatz von Weinsäure wird durch doppeltkohlensaure Alkalien keine Fällung bewirkt (16). Für die Abscheidung des Morphins aus organischen Gemengen ist die allgemeine Methode von STAS nicht empfehlenswerth, da das Morphin, namentlich nachdem es krystallinisch geworden, von Aether kaum aufgenommen wird. Bei Anwendung des DRAGENDORFF'schen Verfahrens kommt in Betracht, dass das Alkaloid auch aus ammoniakalischer Lösung weder durch Petroleumäther, noch in bemerkenswerther Menge durch

Benzol ausgeschüttelt wird. Auch Chloroform nimmt nur einen kleinen Theil davon auf, so dass man die Hauptmenge des Morphins in dem Amylalkohol-Auszug aufzusuchen hat, welcher zweckmässig durch sofortiges Ausschütteln der ammoniakalisch gemachten, schon vorher auf 50–60° erwärmten Lösung mit dem Amylalkohol bereitet wird.

Nach Einführung von Morphin durch den Mund oder den *Oesophagus* konnten DRAGENDORFF und KAUZMANN (61) im Magen stets das Alkaloid nachweisen, falls nicht vor dem Tode schon mehrere Tage verflossen waren. Der Darminhalt ist kein geeignetes Untersuchungsobject. Im Gehirn wurde nie Morphin gefunden. Leber und Galle gestatteten die Nachweisung, falls nicht die Einführung durch subcutane Injection stattgefunden hatte. Im Blut befindet sich das Morphin auch im letzteren Falle. Im Harn wird es mitunter, aber nicht immer gefunden (62, 63). Gegen die in Leichen stattfindenden Fäulnissprocesse ist das Morphin verhältnissmässig widerstandsfähig, so dass es noch nach Wochen nachweisbar zu sein pflegt. SELMI's Entdeckung eines in manchen Reactionen dem Morphin ähnlichen Leichenalkaloids fordert zu besonderer Vorsicht auf (55).

Für die quantitative Bestimmung des Morphins im Opium sind sehr zahlreiche Methoden vorgeschlagen, von denen die meisten das Alkaloid in angenähert reinem Zustande isoliren und wägen lassen (64–70, 28). Vergleichende Zusammenstellungen: (71–73) FLEURY (74) scheidet das Morphin nur unrein ab und bestimmt es alkalimetrisch. KIEFFER (75) versuchte eine Titrirmethode auf die reducirende Einwirkung des Morphins auf rothes Blutlaugensalz zu gründen. Die Reduction der Jodsäure wird bei den von MILL (76), STEIN (77) und MYLIUS (78) angegebenen colorimetrischen Methoden benutzt.

Nach FLÜCKIGER werden 8 Gramm des bei 100° getrockneten und gepulverten Opiums durch Waschen mit Aether von Narcotin befreit, der Rückstand mit 80 Gramm Wasser ausgezogen, von dem Filtrat 42,5 Gramm mit 12 Gramm Weingeist (spec. Gew. 0,815 bei 15°), 10 Gramm Aether und 1,5 Gramm Ammoniak (spec. Gew. 0,96) vermischt. Nach 24 Stunden bringt man das Ganze auf ein mit Aetherweingeist befeuchtetes Filter, wäscht die zurückbleibenden Morphinkrystalle mit 10 Gramm Aetherweingeist, dann mit ebensoviel reinem Aether und bestimmt ihr Gewicht.

Salze. Das Morphin ist eine einsäurige Base. Es neutralisirt die Säuren vollständig. Die Salze sind meistens krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich. Sie schmecken stark bitter. Zum arzeneilichen Gebrauch diente früher fast ausschliesslich das essigsaure Salz, an dessen Stelle jetzt grossentheils das salzsaure und das schwefelsaure Salz getreten sind.

Salzsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$ (9). Weiche, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, löslich in 16–20 Thln. kaltem, in weniger als 1 Thl. siedendem Wasser, leicht auch in Alkohol. Das Krystallwasser entweicht schon bei 100° (79). Das reine Salz darf sich auch bei 130° nicht bräunen. Den Drehungscoëfficienten bestimmte HESSE (46) für $p = 1-4$ und $t = 15°$ zu $(\alpha)_D = -(100{,}67 - 1{,}14 \cdot p)$.

Aus heissem Alkohol oder besser Methylalkohol erhält man das wasserfreie Salz als glänzendes Krystallpulver oder in vierseitigen rhombischen Prismen, die bei 15° in 51 Thln. Methylalkohol löslich sind (80).

Bromwasserstoffsaures M., $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HBr + 2H_2O$ (81). Lange, zu dichten Büscheln vereinigte, leicht lösliche Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden.

Jodwasserstoffsaures M., $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ + 2H_2O$ (7, 82, 83, 81). Lange, seideglänzende, zu Rosetten gruppirte Nadeln, bei 100° wasserfrei werdend, in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leichter löslich.

Fluorwasserstoffsaures M. (84), lange, vierseitige Prismen, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Salpetersaures M. (3, 85), strahlig vereinigte Nadeln, schon in $1\frac{1}{2}$ Thl. Wasser löslich.

Ueberchlorsaures M., $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot ClO_4H + 2H_2O$ (86), Büschel von seideglänzenden Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, beim Erhitzen explodirend.

Schwefelsaures M., $2(C_{17}H_{19}NO_3)SO_4H_2 + 5H_2O$ (87, 15, 9), leicht lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Unterschwefligsaures M., $2(C_{17}H_{19}NO_3)S_2O_3H_2 + 4H_2O$ (88), seideglänzende Nadeln, in 32 Thln. kaltem Wasser, aber erst in 1050 Thln. kaltem Alkohol löslich.

Phosphorsaures M. (89), das schwer lösliche neutrale Salz krystallisirt in Würfeln, ein saures in Nadelbüscheln.

Kohlensaures M. (90), löst man Morphin in Wasser, welches unter Druck mit Kohlensäure gesättigt ist, so krystallisirt bei starker Abkühlung das kohlensaure Salz in kurzen Prismen, die in 4 Thln. Wasser löslich sind und sich in der Wärme sehr leicht zersetzen.

Sulfocyansaures M. (91), krystallisirt aus einer Auflösung von Morphin in wässriger Sulfocyansäure in kleinen, wasserhellen Nadeln, die schon bei 100° schmelzen.

Cyanursaures M. (84), lange Prismen, die sich bei dem Versuch des Umkrystallisirens in eine amorphe Masse verwandeln.

Ameisensaures M. (92), kleine, leicht lösliche Prismen.

Essigsaures M. (3, 93), $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + 3H_2O$ (94), aus der bei 40—50° verdunsteten Lösung scheidet sich das Salz in seideglänzenden Nadeln aus. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösung giebt beim Sieden Essigsäure ab, und nach dem Eindampfen bei zu hoher Temperatur bleibt beim Lösen des Salzes in Wasser freies Morphin zurück. Für die wässrige Lösung ($p = 2{,}5$) ist $(\alpha)_D = -77$, für die absolut alkoholische ($p = 1{,}2$) $= -100{,}4$ (94).

Buttersaures M., $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_4H_8O_2$ (41), rhombische Krystalle, bei 12,5° in 7 Thln. Wasser, auch in Alkohol löslich. Spec. Gew. 1·215.

Baldriansaures M. (95), grosse, rhombische, fettglänzende Krystalle.

Harnsaures M. (84), kurze Prismen, die sich nicht unzersetzt umkrystallisiren lassen.

Milchsaures M., $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_3H_6O_3$ (41), dünne Tafeln oder Prismen des monoclinen Systems, bei 13° in 10 Thln. Wasser, in der Hitze viel leichter löslich, weniger in Alkohol. Spec. Gew. 1·3574.

Oxalsaures M. (41), rhombische Prismen, bei 12° in etwa 21 Thln. Wasser, kaum in Alkohol löslich. Spec. Gew. 1·286.

Weinsaures M. $2(C_{17}H_{19}NO_3)C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (96), warzenförmige Gruppen dicht verwachsener Nadeln, an der Luft etwas verwitternd, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Lösung wird von Alkalien nicht gefällt.

Saures weinsaures M. (96), ist schwerer löslich und krystallisirt leicht in kleinen, flachen, rechtwinkligen Prismen.

Meconsaures M. (4), ist in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich, nicht krystallisirbar.

Hippursaures M. (84), amorphe, leicht lösliche Masse.

Mellithsaures M. (97), mikroskopische Nadeln, löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol und Aether.

Doppelsalze. Platindoppelsalz, $2(C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ (10), gelber, käsiger Niederschlag, unter heissem Wasser harzig zusammenballend, etwas darin löslich und beim Verdampfen in gelinder Wärme krystallisirbar.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ (98), krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser oder Weingeist, leichter in heissem Weingeist, sehr leicht in concentrirter Salzsäure; aus letzerer beim Verdunsten in grossen, glasglänzenden Krystallen sich ausscheidend.

Cyanwasserstoffsaures Morphin-Platincyanür, $2(C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CNH)Pt(CN)_2$ (99), wird durch Kaliumplatincyanür aus einer Lösung von essigsaurem Morphin als ein bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt.

Weinsaures Morphin-Antimonoxyd (41), aus saurem weinsaurem Morphin und Antimonoxyd gewonnen, bildet warzige Krystalle, die sich in kaltem Wasser schwer lösen und durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt werden.

Morphin-Chlorzink, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot ZnCl_2 + 2H_2O$ (100). Wenn heisse weingeistige Lösungen von Morphin und Chlorzink gemischt und das ausgeschiedene Zinkoxyd vorsichtig durch etwas Salzsäure gelöst wird, so krystallisirt beim Erkalten diese Verbindung in glasglänzenden Körnern. —

Jodverbindungen des Morphins. Das Tetrajodid, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ_4$ (101, 83), wird aus Morphinsalzlösungen durch Jod-Jodkalium als krystallinischer Niederschlag gefällt, der aus starker Jodkaliumlösung in fast schwarzen Säulen krystallisirt.

Das Sesquijodid, $2(C_{17}H_{19}NO_3)J_3$ (7, 83), erhält man durch Verreiben des Alkaloids mit dem halben Gewicht Jod und Krystallisiren aus Weingeist als röthlich braune, krystallinische Masse. —

Mit Schwefelwasserstoff giebt das Morphin eine sehr unbeständige, nicht isolirbare Verbindung (102).

Beim Erhitzen von Morphin mit Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure oder deren Anhydriden treten Säureradicale für Wasserstoff ein. Die niedrigsten der entstehenden substituirten Verbindungen sollen nach WRIGHT zu einer Verdopplung der Morphinformel nöthigen (104, 105). Derselbe erhielt nämlich bei Anwendung kleiner Mengen Essigsäureanhydrids eine als »Monoacetylmorphin« bezeichnete Verbindung von der angeblichen Formel $C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6$. Durch Einwirkung grösserer Mengen Essigsäureanhydrids wurden drei sogen. »Diacetylmorphine«, $C_{34}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6$ erhalten:

»α-Diacetylmorphin«, in sehr geringer Menge entstehend, krystallisirt aus Aether wasserfrei oder mit $2H_2O$, giebt mit Salzsäure ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Salz mit $6H_2O$ und mit Aethyljodid ein Additionsprodukt, welches aus 85% Weingeist mit $1H_2O$ krystallisirt.

»β-Diacetylmorphin«, das Hauptprodukt, ist unkrystallisirbar; auch das sehr leicht lösliche salzsaure Salz und die Aethyljodidverbindung sind amorph.

»γ-Diacetylmorphin« krystallisirt aus Aether wasserfrei, bildet ein sehr leicht lösliches, schwer krystallisirendes salzsaures Salz und eine aus 85% Weingeist mit $3H_2O$ krystallisirende Aethyljodidverbindung.

»Tetracetylmorphin«, d. h. $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6$, entsteht bei Anwendung sehr überschüssigen Essigsäureanhydrids. Kohlensaures Natrium fällt es als flockigen, später krystallinischen Niederschlag, der aus Aether in schönen, wasserfreien Krystallen anschiesst, in Kalilauge leicht, in Ammoniak schwer löslich ist und sich mit Eisenchlorid nicht färbt. Sein

salzsaures Salz, $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6 \cdot 2HCl$, bildet sehr leicht lösliche Krystalle und giebt mit Platinchlorid ein amorphes Doppelsalz. Mit Aethyljodid addirt sich die Base zu der krystallisirbaren Verbindung $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4 N_2O_6 \cdot 2C_2H_5J + H_2O$. —

Beim Sieden mit Wasser zerfallen die acetylirten Basen in Morphin und Essigsäure. Aus dem »Tetracetylmorphin entsteht dabei zunächst »α-Diacetylmorphin«.

In ähnlicher Weise wie die acetylirten Basen wurden erhalten: (105), α-Dibutyrylmorphin, $C_{34}H_{36}(C_4H_7O)_2N_2O_6$, eine in Aether lösliche, krystallisirbare Base, ein »β-Dibutyrylmorphin«, welches amorph ist und sich ausserdem von der vorigen Verbindung dadurch unterscheidet, dass es sich mit Eisenchlorid blau färbt,

»Tetrabutyrylmorphin«, $C_{34}H_{34}(C_4H_7O)_4N_2O_6$, amorph, mit Salzsäure ein amorphes Salz bildend, und ein »Acetylbutyrylmorphin«, welches bei gleichzeitiger Einwirkung von Essigsäure und Buttersäure auf Morphin entstehen soll. Ferner wurde durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid (105), oder von Benzoylchlorid (106), auf Morphin das sogen. »Tetrabenzoylmorphin« gewonnen, welches ein amorphes salzsaures Salz gab und sich mit Eisenchlorid nicht färbte. Durch anhaltendes Kochen ihrer weingeistigen Lösung wurde diese Base in das amorphe »Dibenzoylmorphin« übergeführt, welches auch bei langem Erhitzen von Morphin mit Benzoësäure auf 150° entstand.

Abweichende Resultate erhielt POLSTORFF (107), beim Behandeln des Morphins mit Benzoylchlorid bei 100—110°. Es entstand Tribenzoylmorphin, $C_{17}H_{16}(C_7H_5O)_3NO_3$. Dasselbe

bildet grosse, farblose Prismen, bei 186° schmelzend, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Nach WRIGHT und RENNIE (106), ist diese Verbindung Dibenzoylmorphin, d. h. identisch mit ihrem sogen. »Tetrabenzoylmorphin«. —

Die Einwirkung mehrbasischer Säuren auf Morphin untersuchten BECKETT und WRIGHT (120). Beim Erhitzen des Morphins mit der doppelten Menge Bernsteinsäure entsteht die durch Ammoniak oder kohlensaure Alkalien fällbare, aus Alkohol krystallisirbare Verbindung $C_{34}H_{36}(C_4H_5O_3)_2N_2O_6 + 8H_2O$. Ein ähnlicher Körper entsteht mit Camphersäure. Die Reactionsmasse aus Oxalsäure und Morphin enthielt vorwiegend Trimorphin.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser suspendirtes Morphin erhielt MAYER (109), ein Nitrosomorphin, $C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$, in Form kleiner, schwer löslicher, gelber bis rothgelber Krystalle. Beim Kochen desselben mit Wasser entwickelt sich ein geruchloses Gas, und es bleibt ein in Wasser und Aether unlöslicher, in Alkohol äusserst schwer löslicher Körper zurück von der Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ oder $C_{17}H_{18}NO_4$, der also im ersten Falle ein Oxymorphin wäre. Er giebt keine Reaction mit Eisenchlorid und entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor. Sowohl aus diesem Körper, wie aus dem Nitrosomorphin wurde durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure ein in dieser Säure sehr schwer lösliches, aus Wasser krystallisirbares Salz von der Formel $2(C_{17}H_{19}NO_3)\cdot 2H_2O\cdot SO_4H_2$ oder $2(C_{17}H_{18}NO_3)2H_2O\cdot SO_4H_2$ erhalten, aus dessen Lösung Ammoniak die betreffende, nicht näher untersuchte Base fällt. Sie färbt sich mit Eisenchlorid schwarz.

SCHÜTZENBERGER (110), gewann durch Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Morphin mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Silbers auf 60° eine von ihm als Oxymorphin betrachtete Base, die aber später als Oxydimorphin, $C_{34}H_{36}N_2O_6$, erkannt wurde (111). Dasselbe Oxydimorphin erhält man durch Einwirkung von rothem Blutlaugensalz (112), oder von übermangansaurem Kalium (113). Es entsteht auch durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf eine ammoniakalische Morphinlösung. Das freie Oxydimorphin ist in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. fast ganz unlöslich. Aus seinen Salzlösungen wird es durch kaustische oder kohlensaure Alkalien als schleimige Masse gefällt, durch einen Ueberschuss der ersteren, weniger leicht durch Ammoniak, wieder gelöst. Beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung scheidet es sich in dichter, krystallinischer Form ab. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser, die bei 150° vollständig entweichen.

Das salzsaure Oxydimorphin bildet ein krystallwasserhaltiges, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches, krystallinisches Pulver.

Das schwefelsaure Salz, $C_{34}H_{36}N_2O_6\cdot SO_4H_2 + 8H_2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösen. Eine Methylirung oder Benzoylirung des Oxydimorphins gelang nicht. —

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhielt CHASTAING (108), aus dem Morphin eine angeblich vierbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_9$. Sie ist schwer krystallisirbar. Ihr Baryum- und Bleisalz krystallisiren mit $4H_2O$. Heisse, concentrirte Salpetersäure führt die Säure in Pikrinsäure über.

Chlorkalklösung scheidet aus einer Lösung von Morphin in überschüssiger Salzsäure grünlich weisse Flocken ab. Löst man dieselben in wenig Alkohol, fällt mit Wasser und nimmt in Aether auf, so hinterlässt dieser beim Verdunsten ein über Schwefelsäure allmählich krystallinisch werdendes Oel. Diese Substanz ($C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$?), ist schwer löslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Ammoniak und in Alkohol (109).

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Morphin unter Abspaltung von Wasser in Apomorphin übergeführt (s. unten).

Sulfomorphid (114, 115), ist ein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Morphin entstehender Körper genannt worden. Dampft man schwefelsaures Morphin mit etwas überschüssiger Schwefelsäure zur Trockne, erhitzt auf 150—160° und löst in heissem Wasser, so scheidet sich das Sulfomorphid, $C_{34}H_{36}N_2O_8S$, in amorphen, kugeligen, weissen Massen aus. WRIGHT (130), hält es für schwefelsaures Tetramorphin. —

Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt das Morphin lösliche Verbindungen, die aus der im Vacuum verdunsteten Lösung in wasserhaltigen Krystallen erhalten werden können (108).

Aether des Morphins, von GRIMAUX »Codeïne« genannt, werden durch Erhitzen von Morphin in alkoholischer Lösung mit Alkalien und Alkyljodiden erhalten (117). Bei Anwendung von gleichen Molekülen Morphin, Methyljodid und Natriumhydroxyd entsteht nach GRIMAUX in ziemlich geringer Menge ein Methyläther, $C_{17}H_{18}NO_2 \cdot OCH_3$, (Codomethylin), der identisch ist mit dem natürlichen Codeïn, während ein grosser Theil des Methyljodids zur Bildung von Methylmorphinjodid und Methylcodeïnjodid verwendet wird. Wendet man die doppelte Menge Methyljodid an, so bildet sich fast nur das letztere Additionsprodukt des Morphinmethyläthers, und zwar ist dasselbe wieder identisch mit dem aus Codeïn und Methyljodid erhaltenen (117). HESSE (118) erhielt nach der Methode von GRIMAUX eine im Allgemeinen mit dem Codeïn übereinstimmende Base, die er aber wegen des etwas geringeren Drehungsvermögens ihres salzsauren Salzes (— 104,8 statt 108,1°) für verschieden vom Codeïn hält und als α-Methylmorphin bezeichnet. Gleichzeitig bildete sich ein zweiter Methyläther, das β-Methylmorphin, dessen salzsaures Salz in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirte, leichter löslich war, als das salzsaure Codeïn und mit Alkalien einen öligen oder doch amorph bleibenden Niederschlag gab. Wird bei der Synthese Kaliumhydroxyd statt Natriumhydroxyd angewandt, so soll nur dieser zweite Methyläther des Morphins entstehen. (Vergl. die spätere Mittheilung: Ber. 1882, pag. 2260.)

Der Aethyläther $C_{17}H_{18}NO_2 \cdot OC_2H_5$ (117) (Codäthylin) krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schönen, harten, glänzenden Blättern, die sich in 35—40 Thln. siedendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol lösen. Schmelzp. 83°. Sein salzsaures Salz bildet warzenförmige Gruppen feiner Nadeln. Es wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien, aber nicht durch Ammoniak gefällt. Mit Methyljodid addirt sich der Morphinäthyläther zu dem Jodid $C_{17}H_{18}NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot CH_3J$, welches beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, sowie bei der Behandlung mit Silberoxyd und starkem Eindampfen des Filtrats eine feste, bei 132° schmelzende tertiäre Base liefert (154).

Der Aethylenäther, $2(C_{17}H_{18}NO_3)C_2H_4$, (Dicodethin) (119) mittelst Aethylenbromid dargestellt, lässt sich aus 50$\frac{0}{0}$ Weingeist in kleinen, weissen Nadeln krystallisiren, die sich oberhalb 200° ohne Schmelzung zersetzen und sich, wie die übrigen Morphinäther, mit eisenchloridhaltiger Schwefelsäure blau färben. Auch mit Propyljodid, Allyljodid, Epichlorhydrin und Methylen-Acetochlorhydrin wurden Morphinäther dargestellt (119). Bringt man Morphin oder seine Aether mit Methylenacetochlorhydrin ($CH_2Cl \cdot O \cdot C_2H_3O$) und Schwefelsäure zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit rosenroth und binnen einigen Minuten intensiv purpurroth. Aus der nach 24 Stunden mit Wasser verdünnten Flüssigkeit fällt Ammoniak

eine gelbe, amorphe Base, $CH_2 \cdot (C_{17}H_{18}NO_3)_2$(?), welche in Alkohol leicht, in Aether wenig, in Benzol nicht löslich ist und sich mit concentrirter Schwefelsäure sofort purpurviolett färbt (121). —

Beim Erhitzen mit Monochloressigsäure giebt das Morphin eine leicht lösliche, krystallisirbare Verbindung (122).

Bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub entstehen Phenanthren und verschiedene Basen, nämlich ausser Ammoniak und Aminbasen Pyrrol, Pyridin, anscheinend Chinolin und eine für Phenanthrenchinolin gehaltene Base (232). Mit überschüssigem Kaliumhydroxyd auf 200° erhitzt liefert das Morphin ein Destillat, in welchem sich Methylamin befindet (123). Kleine Mengen flüchtiger Basen entstehen ebenfalls beim Erhitzen des Alkaloids mit heiss gesättigter Barytlösung auf 250—265° (124). Auch die harzigen Produkte der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Morphin geben beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Methylamin (125).

Mit Alkyljodiden addirt sich das Morphin direkt zu den Jodiden von Ammoniumbasen:

Methylmorphinjodid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J$ entsteht beim Erhitzen desselben mit Methyljodid und Alkohol auf 100° (126). Es scheidet sich als farbloses, krystallinisches Pulver aus und bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt, glänzende Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. In entsprechender Weise erhält man bei mehrstündigem Erhitzen das Aethylmorphinjodid, welches in heissem Wasser leicht lösliche, in Alkohol schwer lösliche Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ bildet. Die beiden Jodide werden durch Kalilauge nicht zersetzt. Silberoxyd ist nicht anwendbar, weil es oxydirend wirkt. Dagegen gelang es, durch Umsetzung des Methylmorphinjodids mit schwefelsaurem Silber und Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Baryumhydroxyd das Methylmorphinhydroxyd, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH + 5H_2O$, zu gewinnen. Es krystallisirt in farblosen, zarten Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft dunkel. Das Methylmorphinjodid wird in alkalischer Lösung durch rothes Blutlaugensalz mit derselben Leichtigkeit oxydirt, wie das Morphin selber (127). Es entsteht dabei das basische Methyloxydimorphinjodid, $C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot CH_3J \cdot CH_3OH + 5H_2O$, welches farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, alkalisch reagirende Täfelchen bildet. Durch heisse, verdünnte Jodwasserstoffsäure erhält man daraus das ebenfalls in der Kälte schwer lösliche neutrale Salz, $C_{34}H_{36}N_2O_6 \cdot (CH_3J)_2 + 4H_2O$ in kleinen, gelblichen, vierseitigen Säulen. Das neutrale schwefelsaure Salz, $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3)_2 \cdot SO_4 + 4H_2O$, aus dem basischen Jodid durch Umsetzung mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Silber erhalten, krystallisirt in gelblichen, glänzenden, ziemlich leicht löslichen Blättchen. Durch Baryumhydroxyd wird daraus das Methyloxydimorphinhydroxyd $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3 \cdot OH)_2 + 7H_2O$ erhalten, welches aus seiner heissen, concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt wird. —

Apomorphin. $C_{17}H_{17}NO_2$. Diese Base entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Morphin, wenn dieses mit ziemlich concentrirter (etwa 25%) Salzsäure auf 140—150° erhitzt wird (116). Man löst den Röhreninhalt in Wasser, fällt mit doppelt kohlensaurem Natrium, nimmt das Apomorphin in Aether oder Chloroform auf und schüttelt diese Lösung mit einer kleinen Menge starker Salzsäure wobei sich das salzsaure Salz krystallinisch abscheidet. Aus Codeïn entsteht bei derselben Behandlung neben Apomorphin Methylchlorid (128), wobei sich zunächst

durch blosse Wasserabspaltung als Zwischenprodukt eine als Chlorocodid bezeichnete Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ bildet. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Morphin in gleicher Weise, wie die Salzsäure (116). Auch durch Erhitzen einer gesättigten Lösung von salzsaurem Morphin mit einer concentrirten (bei etwa 200° siedenden) Chlorzinklösung auf 110° entsteht Apomorphin (109). Als Zwischenprodukt tritt hier eine krystallisirbare, in Aether unlösliche Substanz auf, welche durch Austritt von nur einem Mol. Wasser aus 2 Mol. Morphin zu entstehen scheint. Steigert man die Hitze auf 170°, so erhält man kein Apomorphin mehr, sondern ein braunes, zähflüssiges, basisches Produkt. — Das Apomorphin wird durch doppelt kohlensaures Natrium als farblose, amorphe Masse gefällt, die an der Luft rasch grün wird. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in kohlensäurehaltigem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die an der Luft grün gewordene Base löst sich theilweise in Wasser mit schön smaragdgrüner Farbe, in Alkohol mit grüner, in Aether und Benzol mit schön rother, in Chloroform mit violetter Farbe. Kalilauge und Ammoniak fällen aus Apomorphinsalzen einen im Ueberschuss beim Erhitzen leicht löslichen, anfangs farblosen, aber durch Sauerstoffaufnahme schnell schwarzbraun werdenden Niederschlag. Nach dem Ansäuern seiner braunen, alkalischen Lösung mit Salzsäure zieht Aether unter schön purpurrother Färbung einen Farbstoff $C_{43}H_{34}N_2O_7$ aus. Kalilauge nimmt diesen Farbstoff aus der ätherischen Lösung mit grasgrüner Farbe auf, Salzsäure schlägt ihn in indigoblauen Flocken nieder, die sich in Alkalien wieder mit grüner, in Salmiaklösung mit hellblauer, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform mit purpurrother bis violetter Farbe lösen (129). — Concentrirte Salpetersäure färbt das Apomorphin blutroth. Durch neutrales Eisenchlorid werden die Salzlösungen desselben dunkel amethystroth gefärbt; mit dichromsaurem Kalium geben sie einen dichten, gelben, mit Jodkalium einen weissen, amorphen, rasch grün werdenden, mit Platinchlorid einen gelben, in der Wärme zersetzlichen Niederschlag. Auch Quecksilberchlorid, phosphorsaures Natrium und oxalsaures Ammoniak erzeugen Niederschläge, die viel schwerer löslich sind, als die betreffenden Morphinfällungen. Silbersalze werden schon in der Kälte reducirt.

Salzsaures Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ (116) lässt sich aus heissem Wasser in farblosen, wasserfreien Krystallen des rhombischen Systems erhalten, welche sich aber unter Gewichtzunahme grün färben, wenn sie feucht der Luft ausgesetzt oder im trocknen Zustande an der Luft erhitzt werden. Das Salz wirkt nicht schlaferregend wie die Morphinsalze, sondern als ein nicht irritirendes Emeticum.

Wright und Mayer (130) schliessen aus ihren späteren Untersuchungen, dass die Formel des Apomorphins vervierfacht werden müsse, wie sie die Formel des Morphins selber verdoppeln. Sie geben an, dass beim Erhitzen des Morphins mit Zinkchloridlösung je nach der angewandten Temperatur, der Concentration und der Dauer der Einwirkung fünf verschiedene Basen entstehen: A. Apomorphin, $C_{68}H_{68}N_4O_8$. B. Eine in Aether lösliche Base, deren salzsaures Salz, $C_{34}H_{37}ClN_2O_5 \cdot 2HCl$, nicht krystallisirt. C. Eine in Aether unlösliche, mit dem Apomorphin polymere Base, die ein nicht krystallisirbares salzsaures Salz, $C_{136}H_{136}N_8O_6 \cdot 8HCl$, bildet, D. Eine in Aether unlösliche Base, deren salzsaures Salz $C_{126}H_{145}ClN_8O_{20} \cdot 8HCl$ sich ebenfalls durch den Mangel an Krystallisationsfähigkeit charakterisirt. E. Eine Base, die anscheinend ein Isomeres des Apomorphins, oder aber unreines Apomorphin ist.

Auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Morphin entstehen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Zwischenprodukte, deren Zusammensetzung erkennen lässt, das zunächst Addition von Chlorwasserstoff, erst später Abspaltung von Wasser eintritt. Bei 5—6 stündigem Erhitzen auf nur 100° entstehen nach Wright (130) drei chlorhaltige Basen, deren salzsauren Salzen er die Formeln $C_{36}H_{39}ClN_2O_6\,2HCl$, $C_{34}H_{37}ClN_2O_5 \cdot 2HCl$ und $C_{34}H_{36}Cl_2N_2O_3 \cdot 2HCl$ beilegt. Weitere Einwirkung von Salzsäure soll neben Apomorphin das salzsaure Salz

einer »Tetrabase« $C_{136}H_{154}Cl_2N_8O_{24}\cdot 8HCl$ erzeugen. Verdünnte Schwefelsäure polymerisirt bei 100° das Morphin zu Trimorphin und Tetramorphin, deren salzsaure Salze die Formeln $C_{102}H_{114}N_6O_{18}\cdot 6HCl$ und $C_{136}H_{152}N_8O_{24}\cdot 8HCl$ besitzen sollen. Auch durch Erhitzen mit Phosphorsäure wird das Morphin polymerisirt, aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser (131). Es entsteht neben Apomorphin (»Tetraapodimorphin«) das »Diapotetramorphin« $C_{136}H_{148}N_8O_{22}$.

Die Monomorphinderivate (mit C_{34} im Mol. nach WRIGHT) geben bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd kleine Mengen von Methylamin und Pyridin, die Dimorphinderivate liefern keine flüchtige Basen, die Tetramorphinderivate geben Methylamin, aber kein Pyridin (129).

Hinsichtlich der Constitution des Morphins ergiebt sich aus der direkten Bildung von Ammoniumbasen bei der Addition von Alkyljodiden, dass das Alkaloid eine tertiäre Base ist, also an das Stickstoffatom keine Wasserstoffatome gebunden sind. Nach der Zahl der in das Morphin einführbaren Säureradicale (WRIGHT) muss man annehmen, dass zwei Sauerstoffatome im Morphinmolekül als Hydroxylgruppen vorhanden sind, während das dritte etwa als Ketonsauerstoff darin enthalten sein mag. Mit der Annahme zweier Hydroxylgruppen im Morphin stimmt die Beobachtung überein, dass in dem Codeïn, einem Monomethyläther des Morphins, bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid nur ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird (155). Die geringen Mengen flüchtiger Basen, welche das Morphin bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd liefert, haben noch nicht näher untersucht und für die Ermittlung der Constitution verwerthet werden können. Die Oxydation des Morphins zu einer Säure, welche durch concentrirte Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt wird (108), deutet auf das Vorhandensein wenigstens eines Benzolrings. VON GERICHTEN und SCHRÖTTER, welche durch Destillation des Morphins mit Zinkstaub Phenanthren und als Spaltungsprodukt des Codeïns ein Phenanthrenderivat erhielten, nehmen an, dass das Morphin ein Derivat des Phenanthrens sei und sich vielleicht von einem Phenanthrenchinolin ableite (232).

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$. Von ROBIQUET 1832 entdeckt (132).

Darstellung. (132—135). Aus dem nach GREGORY's Methode (s. unter Morphin) gewonnenen Gemenge von salzsaurem Morphin und salzsaurem Codeïn wird das Morphin durch Ammoniak gefällt. Das Filtrat davon wird soweit eingedampft, dass das salzsaure Codeïn herauskrystallisirt, aber der Salmiak grösstentheils in Lösung bleibt. Das umkrystallisirte salzsaure Salz zersetzt man in heisser Lösung durch überschüssige, concentrirte Kalilauge, wobei sich das Codeïn als ein allmählich fest und krystallinisch werdendes Oel abscheidet. Die verdampfte alkalische Mutterlauge liefert noch einen Antheil des Alkaloids. Man reinigt das Codeïn durch Aufkochen seiner salzsauren Lösung mit Thierkohle, nochmaliges Fällen durch wenig überschüssige Kalilauge, Lösen in wasserhaltigem, aber alkoholfreiem Aether und Krystallisiren aus Wasser oder Alkohol (133). ANDERSON giebt die Menge des Codeïns im Opium zu $\frac{1}{80}$—$\frac{1}{16}$ von derjenigen des Morphins an. JOBST (136) fand im Smyrnaer Opium 0,2—0,3 %, in würtembergischem etwa 0,1 % Codeïn.

Zusammensetzung. ROBIQUET (132) berechnete aus seiner Analyse des Codeïns die Zusammensetzung $C_{15\frac{1}{2}}H_{20}NO_{2\frac{1}{2}}$. Später wurde die Base von COUERBE (147), REGNAULT (9), GREGORY (10), WILL (10), GERHARDT (148) analysirt. REGNAULT fand $C_{17\frac{1}{2}}H_{20}NO_{2\frac{1}{2}}$, GERHARDT stellte zuerst die Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ auf, welche, nachdem DOLLFUS (91) sie auf Grund einer Analyse des sulfocyansauren Salzes in $C_{17}H_{19}NO_{2\frac{1}{2}}$ hatte verwandeln wollen, von ANDERSON (133) bestätigt wurde. WRIGHT glaubt sie, wie die Formel des Morphins, verdoppeln zu müssen (103).

Die künstliche Ueberführung des Morphins in Codeïn hat GRIMAUX kennen gelehrt (117). Das Codeïn ist nach dieser Entstehungsweise (beim Erhitzen von Morphin mit Methyljodid und Natriumhydroxyd) als ein Monomethyläther des Morphins zu betrachten.

Eigenschaften. Aus wasserfreiem Aether oder heissem Benzol krystallisirt das Codeïn in kleinen, wasserfreien Krystallen, die bei 150° zu einer wieder krystallinisch erstarrenden Masse schmelzen. Aus Wasser oder wässrigem Weingeist krystallisirt es in grossen, durchsichtigen Prismen des rhombischen Systems (137—139) vom spec. Gew. 1,300 (142), welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, aus wasserhaltigem Aether mit demselben Krystallwassergehalt in durchsichtigen rhombischen Octaëdern. Auch das wasserfreie Alkaloid bildet, aus Schwefelkohlenstoff sich abscheidend, Krystalle des rhombischen Systems (152).

Die wasserhaltigen Krystalle verwittern etwas an der Luft und werden undurchsichtig. Bei 120° entweicht das Krystallwasser vollständig. Auch unter siedendem Wasser verlieren die Krystalle ihr Wasser, indem sie zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen.

Das Codeïn ist geruchlos; es schmeckt schwach bitter. Bei 15° löst es sich in 80 Thln., bei 100° in 17 Thln. Wasser (ROBIQUET). Es ist leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform, fast unlöslich in Petroleumäther. 100 Thle. Amylalkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 15,68 Thle., 100 Thle. Benzol 9,6 Thle. Codeïn (140). Von wässrigem Ammoniak wird das Codeïn kaum reichlicher gelöst, als von Wasser. In concentrirten Alkalilaugen ist es fast unlöslich. Es wirkt linksdrehend (141, 46). Für die Lösung in 97proc. Alkohol ($p = 2$ bis 8, $t = 15°$) fand HESSE $(\alpha)_D = -135,8°$.

Das Codeïn ist giftig und wirkt in kleinen Dosen, ähnlich dem Morphin, schlaferregend.

Reactionen. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das gepulverte Alkaloid in der Kälte farblos, beim Erwärmen dunkelgrün. Enthält die Schwefelsäure Spuren von Eisenoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit bald blau (143). Beim Erhitzen auf 150° wird sie dunkelbraungrün und nach dem Erkalten durch Salpetersäure fast blutroth (144). Mit Schwefelsäure und concentrirter Zuckerlösung tritt eine purpurrothe Färbung ein (145). Chlorwasser giebt eine farblose Lösung, die sich mit Ammoniak schön rothbraun färbt. Mit Schwefelsäure und arsensaurem Natrium giebt das Codeïn, ähnlich dem Morphin, eine rothviolette, beim Erwärmen in Grün übergehende Färbung (58). Beim Verdampfen mit Salzsäure und Erwärmen des Rückstands mit concentrirter Schwefelsäure u. s. w. giebt es dieselben Reactionen, wie das Morphin (56). Eisenchlorid wird durch Codeïn nicht gefärbt und Jodsäure nicht reducirt. (Unterschied von Morphin). Natriumiridiumchlorid fällt Codeïnsalze nicht. (Unterschied von Narcotin) Phosphormolybdänsäure giebt einen höchstens bis zur Verdünnung 1:50000 erkennbaren Niederschlag. Derselbe giebt mit Ammoniak eine grüne Lösung, die sich beim Kochen orangeroth färbt (146).

Salze. Das Codeïn ist eine starke Base. Es reagirt alkalisch, treibt Ammoniak aus dessen Salzen aus und wird umgekehrt aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak nur sehr schwierig und unvollständig gefällt. Seine Salze sind meistens krystallisirbar. Sie schmecken stark bitter.

Salzsaures Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$ (133, 46). Sternförmig gruppirte, kurze Nadeln, unterm Mikroskop als vierseitige Prismen erkennbar, bei 15,5° in 20 Thln., bei 100° in weniger als gleichen Theilen Wasser löslich.

Jodwasserstoffsaures C., $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HJ + H_2O$ (7, 133). Lange Nadeln, in 60 Thln. kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser löslich.

Salpetersaures C., $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot NO_3H$ (133), wird erhalten, wenn man Salpetersäure vom spec. Gew. 1,06 unter Vermeidung eines Ueberschusses zu gepulvertem Codeïn fügt. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Prismen.

Ueberchlorsaures C. (86). Seideglänzende Nadelbüschel, in Wasser und Alkohol leicht löslich, beim Erhitzen explodirend.

Ein saures jodsaures Salz erhielt PELLETIER (7) in feinen flachen Nadeln.

Schwefelsaures C., $2(C_{18}H_{21}NO_3)SO_4H_2 + 5H_2O$ (133, 46), krystallisirt in strahlig

gruppirten, langen Nadeln oder bei langsamer Verdunstung in flachen, vierseitigen Prismen des rhombischen Systems (137). In 30 Thln. kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich.

Unterschwefligsaures C., $2(C_{18}H_{21}NO_3)S_2O_3H_2 + 5H_2O$ (88), entsteht bei der Oxydation einer mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Codeïnlösung an der Luft. Rhombische Prismen, in 18 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich.

Chromsaures C. ist in gelben Nadeln krystallisirbar (133).

Saures phosphorsaures C., $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot PO_4H_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (133), wird aus einer Lösung des Alkaloids in Phosphorsäure durch Alkohol in kurzen Prismen oder Schuppen ausgeschieden.

Sulfocyansaures C., $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CNSH + \frac{1}{2}H_2O$ (91, 133). Sternförmig gruppirte Nadeln, bei 100° schmelzend.

Oxalsaures C., $2(C_{18}H_{21}NO_3)C_2O_4H_2 + 3H_2O$ (133). Kurze Prismen, bei 15,5° in 30 Thln., bei 100° in etwa $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser löslich.

Weinsaures C. wird gewöhnlich als syrupartige Masse, unter Umständen aber auch in grossen Krystallen erhalten.

Das Platindoppelsalz $2(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4 + 4H_2O$ (133), ist ein blassgelber, pulvriger, allmählich dunkler uud krystallinisch werdender Niederschlag, in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich.

Das Golddoppelsalz bildet einen röthlich braunen, in Salzsäure ziemlich löslichen Niederschlag.

Palladiumdoppelsalz. Gelber Niederschlag, der beim Erhitzen unter Abscheidung von Palladium zersetzt wird (133).

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in sternförmig vereinigten Nadeln (133).

Ferrocyanwasserstoffsaures C. entsteht aus alkoholischen Lösungen von Säure und Base als weisser Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss der Säure löst und daraus allmählich in weissen Nadeln anschiesst (91).

Ferridcyanwasserstoffsaures C. Krystallinischer Niederschlag (91).

Codeïntrijodid, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HJ_3$ (7, 149, 150, 101), krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung gleicher Mengen Jod und Codeïn in rubinrothen, im reflectirten Licht dunkelvioletten Krystallen, die in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich sind. Es entsteht auch durch Fällung von salzsaurem Codeïn mit Jod-Jodkalium.

Codeïnpentajodid, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HJ_5$ (101), fällt nieder, wenn bei der letzteren Operation ein sehr grosser Ueberschuss von Jod vorhanden ist. Grünliche Nadeln, die beim Umkrystallisiren in Jod und Trijodid zerfallen.

Zersetzungen. Derivate. Beim Erhitzen des Codeïns mit sehr concentrirter Kalilauge, sowie mit Kali- oder Natronkalk entstehen Methylamin, Trimethylamin und eine wie Benzoesäure sublimirende, an der Luft sich braun färbende feste Base (133).

Beim Kochen mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung giebt das Codeïn, wie das Morphin, nahezu die Hälfte seines Stickstoffs in Form von Ammoniak aus (156).

Mit concentrirter Salzsäure über 140° erhitzt spaltet sich das Codeïn in Methylchlorid, Wasser und Apomorphin (128).

Chlorcodeïn $C_{18}H_{20}ClNO_3$ (133). Chlorgas färbt wässrige Codeïnlösung dunkelbraun. und Ammoniak fällt dann eine harzartige, basische Substanz. Wird aber in eine auf 65—70° erwärmte Lösung von Codeïn in überschüssiger verdünnter Salzsäure so lange chlorsaures Kalium eingetragen, bis der in einer Probe durch Ammoniak erzeugte Niederschlag nicht mehr zunimmt, so wird durch Uebersättigen mit Ammoniak krystallinisches Chlorcodeïn gefällt, welches durch Thierkohle in salzsaurer Lösung entfärbt und schliesslich aus heissem Weingeist

umkrystallisirt werden kann. — Kleine, farblose Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser und Aether wenig löslich Schmelzp. 170° (155).

Salzsaures und schwefelsaures Chlorcodeïn krystallisiren gut, letzteres mit $4H_2O$.

Monobromcodeïn $C_{18}H_{20}BrNO_3$ (133, 155). Setzt man zu fein gepulvertem Codeïn allmählich Bromwasser bis zur Lösung und fügt dann Ammoniak hinzu, so fällt das Bromcodeïn als silberweisses Pulver nieder. Durch nochmaliges Fällen aus salzsaurer Lösung und Krystallisiren aus Weingeist erhält man es in Krystallen mit $1\frac{1}{2}H_2O$. Die entwässerte Verbindung schmilzt bei 161—162°.

Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sind krystallisirbar, in kaltem Wasser schwer löslich.

Tribromcodeïn $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$ (133). Durch überschüssiges Bromwasser wird aus der Lösung des bromwasserstoffsauren Monobromcodeïns das entsprechende Salz des Tribromcodeïns $2(C_{18}H_{18}Br_3NO_3)3HBr$ als gelbes Pulver ausgeschieden und aus dessen Lösung in Salzsäure durch Ammoniak das Tribromcodeïn gefällt. Wiederholt aus alkoholischer Lösung anfangs durch Wasser, dann durch Aether gefällt bildet es ein weisses, amorphes Pulver, welches sich beim Trocknen an der Luft grau färbt. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Die Salze sind amorph.

Dijodcodeïn, $C_{18}H_{19}J_2NO_3$ (151), wird aus einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn durch Chlorjodlösung als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt.

Dicyancodeïn, $C_{18}H_{19}(CN)_2NO_3$ (133), fällt nieder, wenn ein langsamer Strom von Dicyan in concentrirte weingeistige Codeïnlösung geleitet wird. Es krystallisirt aus Aetherweingeist in stark glänzenden, sechsseitigen Blättchen, löst sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser, und wird durch letzteres allmählich unter Rückbildung von Codeïn zersetzt. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure bildet et schwer lösliche, krystallinische Verbindungen, die sich aber bald unter Blausäureentwicklung zersetzen.

Nitrocodeïn, $C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$ (133). Trägt man gepulvertes Codeïn in mässig erwärmte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,06 ein und setzt das Erwärmen fort, bis in einer Probe durch Ammoniak ein starker Niederschlag erzeugt wird, so scheidet sich beim Neutralisiren das Nitrocodeïn in silberglänzenden Blättchen aus. Wiederholt aus seiner mit Thierkohle behandelten salzsauren Lösung gefällt und schliesslich aus verdünntem Weingeist krystallisirt bildet es gelbe oder hell rehfarbene, seideglänzende, feine Nadeln, die in Aether und siedendem Wasser nur wenig, in heissem Weingeist leicht löslich sind, vorsichtig erhitzt bei 212—214° schmelzen (155) und in stärkerer Hitze ohne Flamme verpuffen.

Das salzsaure Nitrocodeïn ist eine leicht lösliche, nicht krystallisirbare Masse. Es giebt das unlösliche

Platindoppelsalz, $2(C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3 \cdot HCl)PtCl_4 + 4H_2O$.

Das oxalsaure Salz bildet gelbe Prismen, das schwefelsaure krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln.

Beim Erhitzen von Codeïn mit organischen Säuren oder deren Anhydriden treten Säureradicale für Wasserstoffatome ein. Die entstehenden Verbindungen bezieht WRIGHT, obgleich die Reindarstellung z. B. eines »Monacetylcodeïns« von der Formel $C_{36}H_{41}(C_2H_3O)NO_3$ nicht gelang, auf die verdoppelte Codeïnformel.

Sein »Diacetylcodeïn«, $C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6$ (104), (=Acetylcodeïn) entsteht bei anhaltendem Erhitzen entwässerten Codeïns mit der doppelten Menge Eisessig oder einstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100—130°. Es ist wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Aether, Benzol und Chloroform, aus welchen es krystallisirt erhalten wird. Durch Erhitzen mit der berechneten Menge Kalilauge, zum Theil schon durch Erhitzen mit Wasser, lässt es sich unter Rückbildung von Codeïn verseifen.

Sein salzsaures Salz krystallisirt gut und giebt ein unlösliches, amorphes Platindoppelsalz. — Eine weitere Acetylirung wird auch durch Erhitzen mit sehr überschüssigem Essigsäureanhydrid nicht herbeigeführt. Mit Aethyljodid addirt sich das acetylirte Codeïn zu dem krystallisirbaren »Diacetylcodeïn-Aethyljodid.«

In ähnlicher Weise wie das »Diacetylcodeïn« wurde die entsprechende Butyryl- und Benzoylverbindung gewonnen (105). Durch Erhitzen des Codeïns mit Bernsteinsäure resp. Camphersäure (120) erhielten BECKETT und WRIGHT die als $C_{36}H_{40}(C_4H_5O_3)_2N_2O_6$ und $C_{36}H_{40}(C_{16}H_5O_3)_2N_2O_6$ betrachteten Basen Succinylcodeïn und Camphorylcodeïn Diese Basen vermögen 2 Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen.

Gegen Methylenacetochlorhydrin und Schwefelsäure verhält sich das Codeïn ähnlich, wie das Morphin (121).

Aethylcodeïnjodid, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_2H_5J$ (126), entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Codeïn mit Aethyljodid und Alkohol auf 100°. Seideglänzende, leicht lösliche Nadeln, deren Lösung durch Kalilauge nicht gefällt, durch längeres Kochen mit derselben aber getrübt wird. Mittelst Silberoxyd wird eine stark alkalische Lösung von

Aethylcodeïnhydroxyd erhalten, die beim Verdampfen einen stark gefärbten, amorphen Rückstand hinterlässt.

Methylcodeïnjodid, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$ (153, 154), entsteht leicht aus Codeïn und Methyljodid. Zersetzt man seine Lösung durch Silberoxyd und verdampft das stark alkalische Filtrat auf dem Wasserbad, so erhält man anstatt des Methylcodeïnhydroxyds eine um H_2O ärmere, feste, krystallisirbare, tertiäre Base, das

Methocodeïn, $C_{18}H_{20}CH_3NO_3$ (154). Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in glänzenden, bei 118,5° schmelzenden Nadeln. Sie wird durch Ammoniak aus ihren Salzen gefällt. (Unterschied von dem isomeren Morphinäthyläther.) Concentrirte Schwefelsäure färbt braun, worauf vorsichtiger Wasserzusatz eine blauviolette Färbung hervorruft. Auch beim Kochen des Methylcodeïnjodids mit starker Kalilauge entsteht etwas Methocodeïn. Sein salzsaures Salz ist krystallisirbar.

Aethocodeïn, $C_{18}H_{20}(C_2H_5)NO_3$ (233) wurde analog dem Methocodeïn dargestellt. Es addirt sich mit Jodmethyl sehr leicht zu Methyläthocodeïnjodid. Die Lösung der aus letzterem durch Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbase zersetzt sich beim Verdampfen unter Bildung nach Trimethylamin riechender Dämpfe und eines stickstofffreien Körpers $C_{15}H_{10}O_2$. Die flüchtige Base scheint Methyläthylpropylamin zu sein und die Reaction nach folgender Gleichung zu verlaufen: $C_{18}H_{20}(C_2H_5)NO_3 \cdot CH_3OH = 2H_2O + (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)N + C_{15}H_{10}O_2$.

Das Spaltungsprodukt $C_{15}H_{10}O_2$ ist unlöslich in Wasser; es krystallisirt aus heissem, absolutem Alkohol in langen, farblosen, stark glänzenden Nadeln, die bei 65° schmelzen und fast unzersetzt destillirbar sind. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es in reichlicher Menge Phenanthren, ist also als ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffs zu betrachten.

Aethobromcodeïn, $C_{18}H_{19}Br(C_2H_5)NO_3$ (233). Wenn das Additionsprodukt von Monobromcodeïn und Aethyljodid mit Silberoxyd behandelt und die Lösung der entstandenen Ammoniumbase gekocht wird, so entsteht Aethobromcodeïn, eine tertiäre Base, welche durch Alkalien oder Ammoniak aus ihren Salzen gefällt, aus überschüssigem, starkem Ammoniak in weissen Nadeln krystallisirt werden kann. Mit Methyljodid verbindet es sich zu

Methyläthobromcodeïnjodid. Die aus letzterem frei gemachte Ammoniumbase zersetzt sich beim Eindampfen unter Bildung eines bromhaltigen, stickstofffreien Körpers, $C_{15}H_{19}BrO_2$, und einer nach Trimethylamin riechenden, flüchtigen Base.

Das Spaltungsprodukt $C_{15}H_{19}BrO_2$ ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Es schmilzt bei 121—122° und ist unter geringer Zersetzung destillirbar. In Eisessiglösung durch Chromsäure oxydirt liefert es einen chinonartigen, dem Phenanthrolchinon ähnlichen Körper.

Codeylchlorid, $C_{18}H_{20}ClNO_2$ (155). Trägt man bei guter Kühlung Codeïn in ein Gemenge von Phosphorpentachlorid mit seinem fünffachen Gewicht Phosphoroxychlorid ein und giesst die Flüssigkeit vorsichtig in Wasser, so entsteht ein harziger Niederschlag, der sich allmählich wieder löst. Ammoniak erzeugt dann eine nach einiger Zeit krystallinisch werdende Fällung von Codeylchlorid, welches aus absolutem Alkohol und schliesslich aus Ligroin umzukrystallisiren ist. Farblose, perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp. 147—148°. Die Formel der Verbindung zeigt, dass nur eine Hydroxylgruppe im Codeïn anzunehmen ist. Das salzsaure Codeylchlorid ist ein farbloser, zäher Syrup. Bei intensiverer Einwirkung des Phosphorpentachlorids, nämlich wenn man dieses, gemengt mit dem Codeïn, rasch in das Oxychlorid einträgt und die Körper unter Vermeidung einer höheren Temperatur bei 60—70° auf einander wirken lässt, erhält man das Chlorcodeylchlorid, $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$ (155). Es krystallisirt aus Alkohol in diamantglänzenden Prismen, die bei 196—197° schmelzen. Sein salzsaures Salz krystallisirt in wasserhaltigen, schwer löslichen Nadeln.

Bromcodeylchlorid, $C_{18}H_{19}BrClNO_2$ (155), entsteht bei Einwirkung des Phosphorchloridgemenges auf Bromcodeïn in der Kälte. Es krystallisirt aus Ligroin in derben, farblosen Prismen, die bei 131° schmelzen. Das salzsaure Salz ist amoprh. Auch auf Chlorcodeïn und Nitrocodeïn wirkt Phosphorpentachlorid in analoger Weise ein.

Chlorocodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2$ (128) ($C_{36}H_{40}Cl_2N_2O_4$ nach WRIGHT). Wird Codeïn mit der 10—15fachen Menge concentrirter Salzsäure nicht bis zur Absprengung von Methylchlorid und Bildung von Apomorphin, sondern, zweckmässig unter Paraffin, nur auf dem Wasserbade 12—15 Stunden lang erhitzt, so entsteht die als Chlorocodid bezeichnete Base. Man verdampft zur Trockne und fällt die Lösung des Rückstands mit doppelt kohlensaurem Natrium. Der Niederschlag wird mit Ammoniak gewaschen und aus salzsaurer Lösung durch doppelt kohlensaures Natrium fractionirt gefällt. Durch Lösen der späteren, farblosen Antheile in Aether, Ausschütteln mit Salzsäure und nochmalige fractionirte Fällung erhält man das Chlorocodid rein. Es ist eine weisse, amorphe Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein salzsaures Salz ist amorph und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Mit Wasser auf 140° erhitzt liefert das Chlorocodid Salzsäure und Codeïn, mit grossen Mengen concentrirter Salzsäure, Methylchlorid und Apomorphin.

Bromocodid, $C_{18}H_{20}BrNO_2$ (157) bildet sich, wenn Codeïn mit der 3—6fachen Menge Bromwasserstoffsäure vpm spec. Gew. 1,5 im Wasserbade bis zur beginnenden Entwicklung von Methylbromid erhitzt wird. Die neben bromwasserstoffsaurem Bromocodid noch die Salze von

Deoxycodeïn und Bromtetracodein enthaltende Lösung fällt man mit Soda, zieht den Niederschlag mit Aether aus, schüttelt mit Bromwasserstoffsäure und wiederholt diese Operationen bis zur Farblosigkeit des bromwasserstoffsauren Bromocodids. Dieses bildet eine gummiartige Masse. Die freie Base lässt sich nicht ohne Zersetzung trocknen.

Deoxycodeïn, $C_{18}H_{21}NO_2$ (157) ($C_{72}H_{84}N_4O_8$ nach WRIGHT). Lässt man die Lösung des noch nicht gereinigten bromwasserstoffsauren Bromocodids einige Tage stehen, so scheidet sich als krystallinisches Pulver das Salz der als Deoxycodeïn bezeichneten Base ab. Letztere kann durch Soda gefällt werden. Sie ist löslich in Alkohol und Aether. An der Luft färbt sie sich schnell dunkelgrün.

Deoxymorphin, $C_{17}H_{19}NO_2$ (157) ($C_{68}H_{76}N_4O_8$ nach WRIGHT). Das bromwasserstoffsaure Salz dieser der vorigen durchaus ähnlichen Base entsteht in geringer Menge neben demjenigen des »Bromtetramorphins«, $C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}\cdot 4HBr$, und Methylbromid, wenn Bromocodid mehrere Stunden mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhitzt wird.

Codenin, $C_{18}H_{21}NO_3$ (nach WRIGHT »Dicodeïn« = $C_{72}H_{84}N_4O_{12}$), entsteht beim Erhitzen von Codeïn mit mässig concentrirter Schwefelsäure (133, 158) oder beim Erhitzen desselben mit Phosphorsäure über 200° (131). Die Base wird durch kohlensaures Natrium als amorphes Pulver niedergeschlagen. Im reinen Zustande kann sie in kleinen Nadeln mit $1H_2O$ krystallisirt erhalten werden (159).

Das salzsaure Salz, $C_{18}H_{21}NO_3\cdot HCl + 2H_2O$ (158), krystallisirt in Bündeln hexagonaler Prismen, die schon bei 100° wasserfrei werden. Es bildet ein amorphes Platindoppelsalz. Mit Essigsäureanhydrid giebt das Codenin eine der Formel $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3$ entsprechende Verbindung (159).

Codenicin, $C_{18}H_{21}NO_3$ (nach WRIGHT »Tricodeïn« = $C_{108}H_{126}N_6O_{18}$), ist ein Produkt länger fortgesetzter Einwirkung von Schwefelsäure auf Codeïn und entsteht auch, wenn salzsaures Codeïn kurze Zeit mit concentrirter Chlorzinklösung auf 180° erhitzt wird (160). Die Base ist durchaus amorph, bildet auch mit Salzsäure ein amorphes Salz. Durch längeres Erhitzen mit Salzsäure wird ihr Wasser entzogen und eine Apobase gebildet (161).

»Tetracodeïn« ($C_{144}H_{168}N_8O_{24}$ nach WRIGHT), bildet sich bei längerem und stärkerem Erhitzen des Codeïns mit Chlorzinklösung (160) oder mit Phosphorsäure (131), sowie beim Kochen von Codenin mit verdünnter Schwefelsäure. Am leichtesten erhält man es rein durch Einwirkung von etwas Natriumäthylat auf in Benzol gelöstes Codeïn (159). Es ist amorph, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Mit Eisenchlorid färbt es sich röthlichviolett, mit Salpetersäure blutroth. Das salzsaure Salz ist amorph.

Als »Bromtetracodeïn«, ($C_{144}H_{166}Br_2N_8O_{24}$) (157), betrachtet WRIGHT ein Produkt der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Codeïn. Es bleibt bei der Behandlung des rohen, durch Soda gefällten Bromocodids mit Aether ungelöst zurück. Das bromwasserstoffsaure Salz wird durch concentrirte Bromwasserstoffsäure aus seiner Lösung flockig gefällt. Soda fällt aus seiner Lösung die weisse, an der Luft bald schwarz werdende freie Base. Bei Behandlung des bromwasserstoffsauren Salzes mit starker Salzsäure soll durch Austausch von Brom gegen Chlor »Chlortetracodeïn« entstehen. Wird bromwasserstoffsaures Bromtetracodeïn mit der 4 bis 5fachen Menge 48proc. Bromwasserstoffsäure stundenlang auf 100° erhitzt, so entsteht Methylbromid und ein dünner Theer, aus dessen wässriger Lösung starke Bromwasserstoffsäure ziemlich weisse, amorphe Flocken fällt. Dieselben werden von WRIGHT (157) für das Salz des »Bromtetramorphins«, $C_{136}H_{150}Br_2N_8O_{24} + 8HBr$, erklärt. Die durch Soda daraus abgeschiedene Base schwärzt sich schnell an der Luft.

Erhitzt man Codeïn mit wässriger Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so wird $\frac{1}{18}$ seines Kohlenstoffgehalts als Methyljodid abgespalten und es entsteht nach WRIGHT (162) bei 100° die Verbindung $C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12} + 4HJ$, bei 110—115° die Verbindung $C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10} + 4HJ$, bei 130° die Verbindung $C_{68}H_{82}J_2N_4O_6 + 4HJ$. — Durch Einwirkung von Wasser auf diese Körper, sowie durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die secundären Produkte wurden noch zahlreiche andre ungenügend charakterisirte Derivate dargestellt.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$. Das Narcotin ist schon von DEROSNE (1) 1803 aus dem Opium dargestellt, aber nicht als basische Substanz erkannt worden. Es erfuhr als »DEROSNE's Opiumsalz« verschiedene Deutung, bis ROBIQUET 1817 seine

Eigenthümlichkeit und seinen basischen Charakter nachwies (4, 163). Es wurde anfangs auch als »Opian« bezeichnet.

Die erste Analyse wurde von DUMAS und PELLETIER (164) ausgeführt. PELLETIER (165) fand später die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}NO_5$, LIEBIG (166) $C_{20}H_{20}NO_6$, später (10) $C_{24}H_{24}NO_{7\frac{1}{2}}$, REGNAULT (9) $C_{22}H_{22}NO_{6\frac{1}{2}}$, BLYTH (167) gab die lange Zeit allgemein angenommene Formel $C_{23}H_{25}NO_7$. MATTHIESSEN und FOSTER (168) ersetzten sie durch die jetzige Formel $C_{22}H_{23}NO_7$, welche von HESSE (169) bestätigt wurde. Die Angabe von WERTHEIM (170), dass das als Narcotin bezeichnete Alkaloid ein Gemenge verschiedener homologer Basen sei, ist mehrfach widerlegt worden (40, 168, 169). Eine von HINTERBERGER (171) als »Opianin« unterschiedene Opiumbase wurde als mit dem Narcotin identisch erkannt (172). Das Narcotin soll angeblich, ausser im Opium auch in *Aconitum napellus* vorkommen, nämlich mit dem »Aconellin« identisch sein (173, 174).

Darstellung. Da das Narcotin in Wasser fast unlöslich und im Opium, wenigstens grösstentheils, nicht als Salz, sondern im freien Zustande enthalten ist, so bleibt es wesentlich in dem Rückstand, welchen man beim Ausziehen des Opiums mit kaltem oder selbst heissem Wasser bei der Bereitung des Morphins oder des officinellen Opiumextracts erhält. Man gewinnt es daraus sehr leicht durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure, Fällen mit doppelt kohlensaurem Natrium und wiederholtes Krystallisiren aus siedendem 80proc. Weingeist.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, glänzende Prismen oder büschelig vereinigte Nadeln des rhombischen Systems (40) vom ungefähren spec. Gew. 1,39 (43). Löslich in 100 Thln. kaltem, in 20 Thln. siedendem 85proc. Weingeist, in 126 Thln. kaltem, 48 Thln. siedendem Aether vom spec. Gew. 0,735 (DUFLOS), in 33 Thln. kaltem und 19 Thln. siedendem absolutem Aether, erst in etwa 7000 Thln. siedendem Wasser (BRANDES), schon in 2,69 Thln. Chloroform (PETTENKOFER). 100 Thle. Amylalkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,325, 100 Thle. Benzol 4,614 Thle. Narcotin (140). Auch von fetten Oelen und Terpentinöl wird das Narcotin in erheblicher Menge aufgenommen.

Es schmilzt bei 176° (143) zu einer bei langsamer Abkühlung krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Es wirkt linksdrehend. Für die Lösung in 97proc. Alkohol $(p = 0,74,\ t = 22,5°)$ bestimmte HESSE (46) $(\alpha)_D = -185,0$, für die Chloroformlösung $(p = 2$ bis $5,\ t = 22,5°)$ $(\alpha)_D = -207,35$. Saure Lösungen sind rechtsdrehend. Die Lösungen der Narcotinsalze schmecken bitter. Das feste Alkaloid ist geschmacklos. Es zeigt kaum giftige Wirkungen.

Reactionen. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst anfangs farblos. Nach einigen Minuten färbt sich die Lösung hellgelb, dann rothgelb und nach längerer Zeit hell himbeerroth. Wird die farblose oder gelbe Lösung in einem Schälchen allmählich erwärmt, so färbt sie sich zunächst orangeroth, dann bilden sich, vom Rande ausgehend, prachtvoll blauviolette Streifen, bis bei beginnender Verdampfung der Schwefelsäure eine rothviolette Färbung auftritt (48). Auch beim Verdampfen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade tritt schliesslich eine sehr intensive rothe Färbung auf, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure, oder bei weiterem Erhitzen auf 200° in Violett übergeht. Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure löst das Narcotin mit grüner Farbe, welche bei Anwendung etwas grösserer Mengen Molybdänsäure sich bald in ein sehr schönes Kirschroth verwandelt.

Natriumiridiumchlorid fällt salzsaures Narcotin ockergelb. Rhodankalium fällt aus nicht zu verdünnter Lösung einen völlig amorphen Niederschlag. Durch doppelt kohlensaure Alkalien wird das Narcotin auch nach Zusatz von Weinsäure aus seinen Lösungen gefällt. Jodsäure wird durch Narcotin nicht reducirt, Eisenchlorid nicht blau gefärbt. Phosphormolybdänsäure fällt noch bei einer Verdünnung von 1 : 4000.

Salze. Das Narcotin reagirt nicht alkalisch und verhält sich Säuren gegenüber wie eine sehr schwache Base. Seine Salze reagiren sauer; diejenigen, welche flüchtige Säuren enthalten, zersetzen sich beim Verdampfen ihrer Lösung

unter Abscheidung von Narcotin. Sauren, wässrigen Narcotinlösungen wird durch Schütteln mit Chloroform etwas Narcotin entzogen.

Salzsaures Narcotin (5), die syrupdicke Lösung erstarrt allmählich zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse, die aus siedendem Alkohol besser krystallisirt erhalten werden kann. Beim Umkrystallisiren aus Wasser verliert die Verbindung einen Theil der Salzsäure und soll Krystalle von immer basischeren Salzen liefern, deren letztes 1 Mol. Säure auf 7 oder 8 Mol. Base enthält (175).

Das jodwasserstoffsaure, schwefelsaure und phosphorsaure Narcotin scheinen überhaupt nicht zu krystallisiren.

Essigsaures N. erhielt BERZELIUS nach Monaten aus syrupdicker Lösung theilweise krystallisirt.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ (167, 143), ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Das Quecksilberdoppelsalz, $2(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl)HgCl_2$ (171), wird aus der weingeistigen Lösung des salzsauren Salzes durch Quecksilberchlorid krystallinisch gefällt. —

Narcotintrijodid, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HJ_3$ (101). Wenn eine alkoholische, salzsäurehaltige Narcotinlösung mit der berechneten Menge Jod in Jodkaliumlösung und dann bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird, so scheidet sich beim Umrühren das Trijodid in glänzenden Blättchen aus. Beim Kochen seiner weingeistigen Lösung zersetzt es sich nach der Gleichung $3C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HJ_3 + H_2O = 4HJ + 2C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HJ + C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{12}NO_3J_3$, in jodwasserstoffsaures Salz, Opiansäure und Tarconiumtrijodid. —

Auf wenig über 200° erhitzt spaltet sich das Narcotin in Meconin und Cotarnin (182). Bei 220° bläht sich die geschmolzene Masse stark auf nnd entwickelt Ammoniak. Der in Salzsäure unlösliche Theil des braunen, blasigen Rückstandes besteht wesentlich aus der sogen. Humopinsäure, ($C_{22}H_{20}O_7$?), die durch Fällen mit Salzsäure aus alkalischer Lösung, dann durch Fällen mit Wasser aus weingeistiger Lösung gereinigt werden kann. Amorphe, dunkelbraune Masse (176).

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder Erhitzen damit über 100° wird das Narcotin in Meconin und Cotarnin gespalten (182), $C_{22}H_{23}NO^7 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{12}H_{13}NO_3$. Bei 250° tritt Trimethylamin auf (177).

Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich Methylamin, und die Lösung enthält Meconin (178). Bei der Behandlung des Narcotins mit Zink und verdünnter Salzsäure entstehen Hydrocotarnin und Meconin (178). Mit festem Kaliumhydroxyd auf 200—220° erhitzt liefert das Narcotin verschiedene flüchtige Basen, unter denen Methylamin, Trimethylamin (170, 179) und Pyrrol (180) gefunden wurden. Beim Kochen des Alkaloids mit sehr concentrirter Kalilauge entsteht eine ölige, in Wasser leicht lösliche Substanz, welche WÖHLER (176) als das Kaliumsalz einer als Narcotinsäure bezeichneten Säure betrachtet. Auf Zusatz von Salzsäure, sowie schon bei längerem Kochen wird aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wieder Narcotin abgeschieden.

Erhitzt man mit Wasser befeuchtetes Narcotin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure, bis die Masse dunkelgrün geworden ist, verdünnt mit Wasser und erhitzt zum Sieden, so setzt die entstehende Lösung beim Erkalten ein dunkelgrünes, in kaltem Wasser sehr schwer, in Weingeist leicht lösliches Pulver ab. welches Sulfonarcotid, ($C_{22}H_{22}NSO_8$), genannt worden ist (115).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Narcotin in ein rothgelbes Harz, welches sich in Kalilauge löst und beim Kochen damit Methylamin entwickelt (125).

Verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Wärme durch Spaltung und Oxydation des Narcotins eine Reihe von Substanzen, von denen je nach den eingehaltenen Bedingungen bald diese, bald jene in vorwiegender Menge entsteht, näm-

lich Cotarnin, Apophyllensäure, Meconin (»Opianyl«), Opiansäure und Hemipinsäure. Ausserdem wurde eine als Teropiammon bezeichnete, aus siedendem Alkohol in Nadeln krystallisirende Substanz beobachtet, deren Analyse zur Formel $C_{30}H_{29}NO_{12}$ führte (181).

Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zersetzt das Narcotin wesentlich in Cotarnin und Opiansäure (176). Ebenso wirkt überschüssiges Platinchlorid (167), oder Eisenchlorid (182) auf salzsaure Narcotinlösung. —

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure lassen sich eine bis drei Methylgruppen aus dem Narcotin abspalten. Es entstehen die Salze des Nornarcotins, $C_{19}H_{17}NO_7$, des Methylnornarcotins, $C_{19}H_{16}(CH_3)NO_7$, und des Dimethylnornarcotins, $C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7$, während das Narcotin selber nach dieser Reaction als Trimethylnornarcotin, $C_{19}H_{14}(CH_3)_3NO_7$, aufzufassen ist (183).

Beim Erhitzen des Narcotins mit überschüssiger, mässig verdünnter Schwefelsäure auf 100° entsteht Dimethylnornarcotin und Methylschwefelsäure (158).

Mit Essigsäureanhydrid liefert das Narcotin keine acetylirte Produkte (175).

Mit Aethyljodid addirt es sich bei längerem Erhitzen zu Aethylnarcotinjodid, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5J$ (175). Dasselbe ist amorph und zersetzt sich leicht wieder in Narcotin und Aethyljodid. Durch Silberoxyd wird daraus die Ammoniumbase, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot C_2H_5OH$, frei gemacht. Das Narcotin ist somit eine tertiäre Base.

Spaltungsprodukte des Narcotins.

Nornarcotin, $C_{19}H_{17}NO_7$ (184, 183), entsteht aus dem Narcotin durch Abspaltung von drei Methylgruppen beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Seine Salze sind geschmacklos, nicht krystallisirbar. Aus ihrer Lösung wird durch Alkalien, Ammoniak oder kohlensaure Alkalien die freie Base gefällt, durch einen Ueberschuss der Fällungsmittel wieder gelöst. Sie ist fast weiss, färbt sich aber an der Luft sofort schwarz. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heissem Weingeist, nicht krystallisirbar. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch viel Salzsäure fast vollständig gefällt. Das Platindoppelsalz färbt sich sofort braun.

Mit Wasser über 100° erhitzt zerfällt das Nornarcotin in Normeconin und Cotarnimid; $C_{19}H_{17}NO_7 = C_8H_6O_4 + C_{11}H_{11}NO_3$. Beim Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Eisen- oder Platinchlorid liefert es Noropiansäure und Cotarnimid, $C_{19}H_{17}NO_7 + O = C_8H_6O_5 + C_{11}H_{11}NO_3$ (182).

Methylnornarcotin, $C_{20}H_{19}NO_7$ (184), bildet sich bei 6 bis 8tägigem Erhitzen von Narcotin mit concentrirter Salzsäure auf 100°. Fast weisses Pulver, amorph, löslich in Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Aether. Salze amorph, von adstringirendem Geschmack. Platindoppelsalz gelb, allmählich sich bräunend. Mit Wasser über 100° erhitzt spaltet sich das Methylnornarcotin in Normeconin und Cotarnin: $C_{20}H_{19}NO_7 = C_8H_6O_4 + C_{12}H_{13}NO_3$. Bei der Oxydation giebt es Noropiansäure und Cotarnin: $C_{20}H_{19}NO_7 + O = C_8H_6O_5 + C_{12}H_{13}NO_3$ (182).

Dimethylnornarcotin, $C_{21}H_{21}NO_7$ (184, 183), erhält man durch etwa zweistündige Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Narcotin bei 100°. Weisses, amorphes Pulver, fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Löslich in überschüssiger Kalilauge, wenig in Ammoniak, unlöslich in kohlensauren Alkalien. Salze amorph, von bitterem Geschmack. Platindoppelsalz gelb, beständig. Mit Wasser über 100° erhitzt spaltet sich die Base in Methylnormeconin und Cotarnin, $C_{21}H_{21}NO_7 = C_9H_8O_4 + C_{12}H_{13}NO_3$. Beim Erhitzen ihres salzsauren Salzes mit Eisen- oder Platinchlorid liefert sie Methylnoropiansäure und Cotarnin: $C_{21}H_{21}NO_7 + O = C_9H_8O_5 + C_{12}H_{13}NO_3$.

Tarconiumhydroxyd, $C_{12}H_{12}NO_3 \cdot OH$ (101). Narcotintrijodid zerfällt beim Kochen seiner weingeistigen Lösung nach der Gleichung $3(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HJ_3) + H_2O = 2(C_{22}H_{23}NO_7 \cdot$

HJ) + 4HJ + $C_{10}H_{10}O_5$ + $C_{12}H_{12}NO_3J_3$ in jodwasserstoffsaures Narcotin, Jodwasserstoff, Opiansäure und das Trijodid einer als Tarconium bezeichneten Ammoniumbase.

Dies Trijodid krystallisirt in langen, braunen Nadeln, ein Heptajodid in schönen, graugrünen, metallglänzenden Blättern. Die aus ihrem Chlorid durch Silberoxyd frei gemachte Base trocknet zu einer gummiartigen, stark alkalischen Masse ein. Sie bildet ein krystallinisches kohlensaures Salz. Die Lösungen der freien Base und ihrer Salze, selbst des sehr wenig löslichen Platindoppelsalzes, zeigen starke grünlich blaue Fluorescenz.

Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$. Diese 1844 von WÖHLER entdeckte Base entsteht neben Opiansäure als Produkt der Oxydation von Narcotin, wenn dieses mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein (176), oder mit verdünnter Salpetersäure (181), oder als salzsaures Salz mit Platinchlorid (167), oder Eisenchlorid (182) erhitzt wird. Neben Meconin entsteht sie durch Spaltung des Narcotins, des Nornarcotins, des Methyl- und Dimethylnornarcotins beim Ueberhitzen mit Wasser (182). MATTHIESSEN und FOSTER erkannten die richtige Zusammensetzung (168).

Darstellungsweisen (181, 178); Das Cotarnin bildet farblose, sternförmig vereinigte Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlicher, in Alkohol, Aether und Ammoniak, aber nicht in Kalilauge, leicht löslich sind und, auch wenn aus Benzol krystallisirt, 1 Mol. Krystallwasser enthalten, von welchem sie sich nicht ohne Zersetzung befreien lassen. Schmelzpunkt 120° (178).

Salzsaures Cotarnin krystallisirt in wasserhaltigen, sehr leicht löslichen, seideglänzenden Nadeln. Es liefert ein schwer lösliches, in kleinen, gelblichen Prismen krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{12}H_{13}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$, bildet röthlichgelbe Krystalle, die über Schwefelsäure allmählich wasserfrei werden (178).

Cotarnintrijodid, $C_{12}H_{13}NO_3 \cdot HJ_3$ (101), krystallisirt aus Weingeist in braunen Nadeln.

Mit Aethyljodid vereinigt sich das Cotarnin zu Aethylcotarninjodid, $C_{12}H_{13}NO_3 \cdot C_2H_5J$ (175), einem amorphen, sehr hygroskopischen Salz, aus welchem mittelst Silberoxyd die freie Ammoniumbase gewonnen wird.

Bei der Oxydation giebt das Cotarnin Apophyllensäure (s. unten).

Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$ (178), entsteht bei Einwirkung von Zink auf eine Lösung von Cotarnin in verdünnter Salzsäure. Die Base wurde zuerst von HESSE als Bestandtheil des Opiums aufgefunden (143). Sie entsteht neben Meconin auch aus dem Narcotin bei Behandlung mit Zink und Salzsäure (178) und neben Hemipinsäure aus dem Oxynarcotin durch Einwirkung von Eisenchlorid (186). Das Hydrocotarnin ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Es krystallisirt leicht in grossen, farblosen Prismen mit $\frac{1}{2}H_2O$, welche bei 55° schmelzen und bei 60° das Wasser abgeben. Die Salze des Hydrocotarnins schmecken bitter; die meisten krystallisiren nur schwierig (143).

Salzsaures Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl + H_2O$ (178). Lange, sehr leicht lösliche Prismen.

Jodwasserstoffsaures H., $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HJ$. Derbe, gelbliche Prismen, bei 18° in 50,6 Thln. Wasser, in der Hitze sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich bald in orangerothe, kleine Prismen umsetzt.

Das Golddoppelsalz erhält man nur bei der Fällung aus verdünnter Lösung krystallinisch. Gelbbraune Prismen oder Blättchen.

Das Quecksilberdoppelsalz ist amorph.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Hydrocotarnin mit gelber Farbe; in der Wärme geht diese in Carmoisinroth und Violett über. Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel lässt sich das Hydrocotarnin in Cotarnin zurückführen.

Mit Aethyljodid addirt es sich zu Aethylhydrocotarninjodid, $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5J$ (175), welches in Wasser schwer löslich ist, aus Alkohol in glimmerartigen Platten krystallisirt. Durch Silberchlorid wird daraus das Chlorid in federartigen, bei 100° schmelzenden Krystallen erhalten, durch Silberoxyd die freie Ammoniumbase, welche energisch Kohlensäure anzieht und damit das krystallisirbare, kohlensaure Salz, $2(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5)CO_3 + 4H_2O$, bildet.

Durch Einwirkung von Brom auf die bromwasserstoffsauren Salze von Cotarnin und Hydrocotarnin hat WRIGHT (187) eine Reihe von Bromsubstitutionsprodukten dieser beiden Basen dargestellt. Aus dem Hydrocotarninsalz erhält man bromwasserstoffsaures Bromhydrocotarnin, $C_{12}H_{14}BrNO_3\cdot HBr$, bromwasserstoffsaures Bromcotarnin, $C_{12}H_{12}BrNO_3\cdot HBr$, und als Additionsprodukt bromwasserstoffsaures Tribromhydrocotarnin, $C_{12}H_{13}Br_3NO_3\cdot HBr$. Aus dem Cotarninsalz bildet sich zunächst als Additionsprodukt bromwasserstoffsaures Dibromhydrocotarnin, $C_{12}H_{13}Br_2NO\cdot HBr$, und dann durch Substitution dasselbe Tribromhydrocotarninsalz, wie aus Hydrocotarnin. Die bromsubstituirten Basen selber, welche aus den betreffenden Salzen abgeschieden werden können, sind in ihren allgemeinen Eigenschaften dem Cotarnin resp. Hydrocotarnin ähnlich.

Diese Körper sind das Ausgangsmaterial geworden für die Gewinnung einer Reihe von andern Basen. Wird das bromwasserstoffsaure Bromcotarnin über 200° erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff und anscheinend von Methylbromid in geringer Menge das Salz einer als Tarconin bezeichneten Base $C_{11}H_9NO_3$ (nicht zu verwechseln mit JÖRGENSEN's Tarconin oder Tarconium) neben grossen Mengen einer indigblauen Substanz, welche das bromwasserstoffsaure Salz einer Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$ ist. Letztere Base, sowie ihre indigblauen, kupferglänzenden Salze sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in Eisessig und siedendem Anilin zu intensiv dunkelblauen Flüssigkeiten, sowie mit schön rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Das bromwasserstoffsaure Tribromhydrocotarnin zerfällt bei 175 bis 185° in ähnlicher Weise nach der Gleichung $C_{12}H_{13}Br_3NO_3\cdot HBr = HBr + CH_3Br + C_{11}H_8BrNO_3\cdot HBr$ unter Bildung des in langen Nadeln krystallisirbaren Bromtarconinsalzes (187, 185). Durch Zersetzung mit Soda erhält man daraus das freie Bromtarconin, $C_{11}H_8BrNO_3$. Dasselbe ist schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Weingeist löslich. Es krystallisirt in orangerothen Nadeln mit $2H_2O$. Bei 100° wird es wasserfrei und färbt sich tief scharlachroth. Bei 235—238° schmilzt es und verwandelt sich in einen blauen, in Wasser unlöslichen Körper. Die Salze des Bromtarconins sind schwach gelb gefärbt, gut krystallisirbar, schwer löslich in kaltem Wasser. Sie werden durch letzteres zum Theil zersetzt. Das Bromtarconin verbindet sich in der Hitze leicht mit Methyljodid, weniger leicht mit Aethyl- und namentlich Amyljodid (215).

Methylbromtarconinjodid, $C_{11}H_8BrNO_3\cdot CH_3J$, bildet sehr lange, spröde, gelbe, glänzende, leicht lösliche, wasserfreie Nadeln, die bei 203—204° unter Entweichen von Methyljodid und Formaldehyd zu einer grünschwarzen Flüssigkeit schmelzen. Die durch Silberoxyd daraus erhaltene freie Ammoniumbase lässt sich bei vorsichtigem Concentriren ihrer stark alkalischen Lösung in kleinen, orangerothen, meistens kugelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt erhalten. — Beim Erhitzen des Methylbromtarconinjodids oder besser des freien Hydroxyds, sowie schon beim Kochen des letzteren in wässriger Lösung entstehen Formaldehyd- und Methylbromtarconinsäure (aus den entsprechenden Aethylverbindungen die Aethylbromtarconinsäure): $C_{11}H_8BrNO_3\cdot CH_3OH = CH_2O + C_{10}H_7(CH_3)BrNO_3$.

Die Methylbromtarconinsäure, $C_{10}H_7(CH_3)BrNO_3 + 2H_2O$ (215), kann aus ihrem in kaltem Wasser fast unlöslichen, gelben Baryumsalz durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren des sauren Filtrats mit doppelt kohlensaurem Natrium abgeschieden und durch Krystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden. Gelbe, spröde, glänzende Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, bei 100° verwitternd, ziemlich scharf bei 223° schmelzend. Die Säure reagirt neutral; sie verbindet sich nicht nur mit Basen, sondern bildet auch mit Mineralsäuren Salze, die zum Theil sehr schön krystallisiren. In Essigsäure löst sie sich ziemlich schwer.

Aethylbromtarconinsäure, $C_{10}H_7(C_2H_5)BrNO_3 + 2H_2O$ (215), feine, gelbe, glänzende Nadeln, leichter löslich, als die Methylverbindung, bei 223—225° unter Kohlensäureentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzend. Auch in Essigsäure leicht löslich. — Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° wird aus der Methyl- und der Aethylbromtarconinsäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Methyl- resp. Aethylchlorid die Tarconsäure $C_{10}H_7NO_3$ erhalten (215), $C_{10}H_7(CH_3)BrNO_3 + HCl = C_{10}H_7NO_3 + CH_3Cl + HBr$. Beim Erkalten krystallisirt das in der Kälte schwer lösliche Hydrochlorid der Tarconsäure, $C_{10}H_7NO_3\cdot HCl$, in langen, spröden, braungelben, glänzenden Prismen, die von

kohlensaurem Natrium oder Natronlauge leicht mit braunrother Farbe gelöst werden und sich beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in eine leichter lösliche, dem Hydrochlorid der Nartinsäure sehr ähnliche Salzsäureverbindung verwandeln.

Salpetersaures Silber wird durch Tarconsäurelösung reducirt. Eisenchlorid giebt eine tief rothbraune Färbung. Die durch doppelt kohlensaures Natrium in feinen, gelben Nadeln fällbare freie Tarconsäure färbt sich an der Luft sofort braun. Die braune Lösung der frischen Fällung in wenig concentrirter Natronlauge nimmt an der Luft eine intensiv grünblaue Färbung an und scheidet allmählich ebenso gefärbte Flocken aus.

Wird freies Bromtarconin mit Wasser mehrere Stunden auf 130—140° erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten der dunkelbraun gewordenen Lösung dunkle, kupferglänzende und gelbe, nadelförmige Krystalle aus. Nur die letzteren sind in kaltem Wasser leicht löslich. Die dunkeln, schwer löslichen Krystalle sind bromwasserstoffsaures Cupronin, $C_{20}H_{18}N_2O_6 \cdot HBr$ (?) (185, 215). Sie lösen sich in heissem Wasser mit tiefblauer Farbe. Doppelt kohlensaures Natrium fällt die Base als schwarzbraunes Pulver, welches von ätzenden und einfach kohlensauren Alkalien leicht mit brauner Farbe gelöst wird. Concentrirte Schwefelsäure löst mit prachtvoll fuchsinrother Farbe, die auf Wasserzusatz in Blauviolett übergeht.

Das in gelben Nadeln krystallisirte Salz enthält eine als Tarnin bezeichnete Base, $C_{11}H_9NO_4$ (oder $C_{22}H_{18}N_2O_8$?) (185, 215). Diese Base wird durch Fällung mit kohlensaurem Natrium und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen, feinen, orangerothen Nadeln erhalten, die bei 100—110° Wasser verlieren und braunroth werden, vielleicht ein Anhydrid, $C_{22}H_{16}N_2O_7$, bildend. Das Tarnin ist ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in verdünntem Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Es schmilzt noch nicht bei 290°. Die gut krystallisirenden Salze werden schon durch Wasser theilweise zersetzt. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt das Nartin deutlichen Pyridingeruch. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160° geht es unter Abspaltung von Kohlenoxyd in Nartinsäure über.

Nartinsäure, $C_{20}H_{16}N_2O_6$? (215) (= »Nartin« 185), entsteht auch aus dem Bromtarconin bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 130—140°, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd abgespalten werden. Beim Erkalten krystallisirt in gelben Nadeln das Hydrochlorid der Nartinsäure, $C_{20}H_{16}N_2O_6 \cdot 2HCl$, welches beim Umkrystallisiren Salzsäure verliert. Beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung scheiden sich schwer lösliche basische Hydrochloride aus. Doppelt kohlensaures Natrium fällt die freie Natrinsäure bei Vermeidung eines Ueberschusses und einer Temperaturerhöhung als feinen, orangerothen Niederschlag, der aber an der Luft rasch braun wird.

Die Nartinsäure zersetzt sich schon unter 200° ohne zu schmelzen. Die Lösungen ihrer Hydrochloride geben mit Platinchlorid gelbe, rasch grün werdende Fällungen, mit essigsaurem Kupfer ein braunes, gelatinöses, in verdünnten Mineralsäuren leicht lösliches Kupfersalz, mit essigsaurem Baryum eine weisse, flockige, beim Kochen sich bräunende Fällung. Eisenchlorid färbt tiefbraun, salpetersaures Silber wird sofort reducirt. Die rothbraune Lösung der Nartinsäure in wenig Natronlauge färbt sich, wie diejenige der Tarconsäure, an der Luft allmählich grünblau und scheidet grünblaue Flocken ab. Durch Oxydation der Nartinsäure mit übermangansaurem Kalium wird in geringer Menge eine über 250° schmelzende Pyridincarbonsäure erhalten. Beim Erhitzen der Nartinsäure mit Natronkalk oder mit Zinkstaub tritt starker Pyridingeruch auf.

Bei der Oxydation des Bromtarconins mittelst Chromsäure und Schwefelsäure wird neben Brom und Bromoform Apophyllensäure gebildet. Mit 2 Thln. Brom und 8 Thln. Wasser auf 120° erhitzt, geht das Bromtarconin in Bromapophyllensäure über. Wird dagegen eine Lösung von salzsaurem Bromtarconin nach und nach mit soviel Bromwasser versetzt, dass auf 2 Thle. Salz etwa 1 Thl. Brom kommt, und die Flüssigkeit dann rasch zum Sieden erhitzt, so färbt sie sich braun und darauf unter Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure schön dunkelblau, worauf durch kohlensaures Natrium eine als Cuprin bezeichtete Base, $C_{11}H_7NO_3$ oder $C_{22}H_{14}N_2O_6$, als kupferglänzende, krystallinische Masse gefällt wird (155). Das Cuprin löst sich in Alkohol und heissem Wasser mit grüner, in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe. Concentrirte Säuren geben braunrothe Lösungen, die auf Wasserzusatz blau werden. Das salz-

saure Salz krystallisirt in schönen Nadeln mit braungelbem Metallglanz. Das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag.

Wird mit dem Zusetzen von Bromwasser zum salzsauren Bromtarconin weiter fortgefahren, so entsteht anstatt des Cuprins Bromapophyllensäure und schliesslich Dibromapophyllin, $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$ (155). Aus dem zunächst erhaltenen basisch bromwasserstoffsauren Salz gewinnt man durch Kochen mit kohlensaurem Baryum das freie Dibromapophyllin. Es ist in Wasser, namentlich in der Wärme leicht, in Aether nur spurweise löslich. Die Lösung reagirt neutral und liefert die Base in grossen, sechsseitigen, farblosen Tafeln, welche bei 90—100° wasserfrei werden und nach vorhergehender Schwärzung bei 229° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Base liefert krystallisirbare neutrale und basische Salze. Erstere gehen beim Kochen mit Wasser in die letzteren über. Das Platindoppelsalz, $2(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot HCl)PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt in schönen, orangerothen, monoklinen Prismen.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird das Dibromapophyllin in Kohlensäure, Methylchlorid, Dibrompyridin und ein Methyldibrompyridylammoniumchlorid gespalten. Bei 200—210° wird letzteres vollständig in Kohlensäure, Methylchlorid und Dibrompyridin zerlegt, und zwar ist das Dibrompyridin, zu welchem das Molekül des Cotarnins hiermit abgebaut ist, identisch mit demjenigen, welches durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Pyridin entsteht (155).

Durch Erhitzen des Cotarnins mit concentrirter Salzsäure auf 140° entsteht unter Abspaltung einer Methylgruppe salzsaure Cotarnaminsäure, $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl + H_2O$ (168, 185), welche aus Wasser in schönen, weissen Nadeldrusen krystallisirt. Die sogenannte Cotarnaminsäure zeigt den Charakter eines Amidophenols. Sie ist an der Luft äusserst leicht zersetzlich. Alkalien geben mit ihrem salzsauren Salz einen anfangs gelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss derselben zu einer an der Luft schnell dunkelbraun werdenden Flüssigkeit löst. Durch stärkeres Erhitzen mit Salzsäure wird aus der Cotarnaminsäure kein weiteres Methyl abgespalten (185).

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Cotarnin zu Oxalsäure. Beim Kochen mit mässig verdünnter Salpetersäure entsteht neben Methylamin wesentlich Apophyllensäure. Die von MATTHIESSEN und FOSTER (168) durch gelindes Erwärmen des Cotarnins mit sehr verdünnter Salpetersäure neben Methylamin erhaltene Cotarninsäure $C_{11}H_{12}O_5$ vermochten Andere (187, 188) aus reinem Cotarnin nicht zu gewinnen.

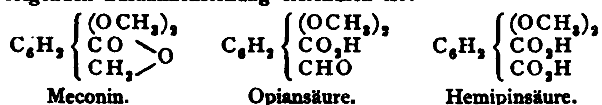
Apophyllensäure. $C_8H_7NO_4$. Oxydationsprodukt des Cotarnins. Zuerst von WÖHLER (176) in geringer Menge neben Cotarnin und Opiansäure erhalten bei der Behandlung von Narcotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, später von ANDERSON (181) durch Oxydation des Cotarnins mit Salpetersäure. Je 10 Gramm Cotarnin werden mit 10 Gramm Salpetersäure und 30 Gramm Wasser unter Ersetzung des letzteren gekocht, bis eine Probe durch Kalilauge nur noch schwach getrübt wird. Man versetzt dann die erkaltete Flüssigkeit mit Alkohol und bis zur Trübung mit Aether, worauf sich allmählich Krystalle von Apophyllensäure absetzen, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind (188). Die Säure ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Aus kalt gesättigter wässriger Lösung krystallisirt sie wasserhaltig in farblosen Rhombenoctaëdern, aus heiss gesättigter Lösung wasserfrei in kurzen Nadeln. Sie schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 241—242°. Die Säure ist einbasisch.

Ihr Ammoniaksalz bildet kleine, leicht lösliche Nadeln, das Baryumsalz warzenförmige Krystallgruppen; das Silbersalz, $C_8H_6NO_4Ag$, wird durch Aetheralkohol aus wässriger Lösung als krystallinisches Pulver gefällt.

Bei der trocknen Destillation giebt die Apophyllensäure Pyridin. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 240—250° wird Methyl abgespalten und Cinchomeronsäure, also eine Pyridindicarbonsäure gebildet. Die Apophyllensäure erscheint danach als der saure Methyläther der Cinchomeronsäure (188).

Die Bromapophyllensäure, $C_8H_6BrNO_4$ (155), welche sich unter den Produkten der Einwirkung von Brom auf Bromtarconin befindet (s. oben), ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus mit $2H_2O$ in derben, farblosen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 204—205° schmelzen. Mit starker Salzsäure auf 200° erhitzt liefert sie Kohlensäure, Methylchlorid und eine bei 199° unter Zersetzung schmelzende Säure.

Die als Oxydationsprodukte des Narcotins oben genannten stickstofffreien Körper: Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure sind als Benzolderivate erkannt worden, deren gegenseitige Beziehung aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:



Von ihnen ist das Meconin ein Bestandtheil des Opiums.

Narcein, $C_{23}H_{29}NO_9$. Von PELLETIER 1832 entdeckt (6). Derselbe berechnete die Zusammensetzung $C_{16}H_{24}NO_8$ (189). COUERBE (190) stellte die Formel $C_{14}H_{20}NO_6$ auf. ANDERSON (181) ermittelte die jetzt angenommene Formel $C_{23}H_{29}NO_9$, welche von HESSE (191) bestätigt wurde.

Darstellung (5, 181). Aus der umkrystallisirbaren Mutterlauge von der Gewinnung des Morphins nach dem GREGORY'schen Verfahren wird durch Ammoniak das Narcotin, Thebaïn und eine harzige Substanz ausgeschieden. Das Filtrat, welches alles Narceïn enthält, versetzt man mit essigsaurem Blei, filtrirt, entfernt den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, sättigt mit Ammoniak und dampft in gelinder Wärme ein. Die nach einigen Tagen ausgeschiedene krystallinische Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit viel Wasser ausgekocht, aus welchem beim Erkalten das Narceïn herauskrystallisirt. Durch Aufnehmen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser wird es leicht rein erhalten (181).

Eigenschaften. Das Narceïn krystallisirt aus siedendem Wasser, Alkohol oder verdünnter Essigsäure in langen, vierseitigen, rhombischen Prismen oder feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Schmelzp. 145,2° (191). Aus Wasser von etwa 60° abgeschieden enthalten die Krystalle 2 Mol. Wasser, welches bei 100° entweicht. Bei weiterem Erhitzen bis schliesslich über 140° tritt unter Bildung andrer, amorpher Basen noch ein Mol. Wasser aus (192). Das Narceïn reagirt nicht alkalisch. Es schmeckt schwach bitter. Bei 13° löst sich 1 Thl. Narceïn in 1285 Thln. Wasser, in 945 Thln. 80proc. Weingeist (191). In der Hitze ist es sehr viel leichter löslich. Von wässrigem Ammoniak, verdünnten Alkalilaugen und verdünnter Essigsäure wird es leichter als von Wasser gelöst, durch concentrirte Kalilauge aber anfangs ölig gefällt. Aether löst es kaum. Es ist optisch inactiv (46).

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit graubrauner, dann intensiv blutrother, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure mit grünbrauner, durch Grün und Roth schliesslich in Blau übergehender Farbe (DRAGENDORFF). (Vgl. 191.) Trocknes Narceïn wird durch Jodwasser tief blau gefärbt (6, 193). Aus Narceïnlösungen fällt Kaliumzinkjodid lange, haarförmige Krystalle, die nach 24 Stunden schön blau erscheinen. Concentrirte Jodlösungen fällen braun. Mit Chlorwasser und darauf Ammoniak giebt Narceïn eine tief blutrothe Färbung (194). Für die Abscheidung des Narceïns aus organischen Gemengen kommt in Betracht, dass dasselbe durch Benzol und Petroleumäther weder aus saurer, noch alkalischer Lösung, durch Amylalkohol aber selbst aus der sauren wässrigen Lösung allmählich aufgenommen wird.

Salze. Das Narceïn ist eine sehr schwache Base, die sich z. B. aus verdünnter Essigsäure in freiem Zustande abscheidet, und deren neutralen Salzen auch stärkere Säuren schon durch Wasser theilweise entzogen werden.

Salzsaures Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ (195, 181, 196, 160), krystallisirt aus salzsäurehaltiger Lösung in strahligen Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen. Es reagirt sauer und wird durch völliges Verdampfen, sowie durch säurefreies Wasser in basische Salze verwandelt.

Salpetersaures N. (195, 181). Feine, seideglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen.

Schwefelsaures N. (181, 197). In kaltem Wasser schwer lösliche, büschelförmig vereinigte, wasserhaltige Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in basische Salze übergeführt werden.

Das Platindoppelsalz $2(C_{23}H_{29}NO_9 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ (181, 191), ist ein allmählich krystallinisch werdender Niederschlag; das Golddoppelsalz (191) ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus zunächst ölartig wieder ab.

Das ebenfalls anfangs ölartige Quecksilberdoppelsalz (191) verwandelt sich allmählich in concentrisch gruppirte Prismen.

Narceïnsesquijodid, $2(C_{23}H_{29}NO_9)H_3J_3$ (101) und Narceïntrijodid, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot HJ_3$ krystallisiren in Nadeln.

Zersetzungen. Beim Schmelzen (140—150°) geht das Narceïn durch Verlust von Wasser in zwei oder drei neue, amorphe Basen über, denen eine in Aether unlösliche, in Wasser lösliche Substanz beigemengt ist, welche sich mit Eisenchlorid blau färbt (192). Die letztere Reaction zeigt auch eine sauer reagirende, in Nadeln krystallisirende Substanz, die sich unter den Produkten der trocknen Destillation des Narceïns befindet (6).

Beim Kochen des Narceïns mit concentrirter Salzsäure spaltet sich 1 Mol. Wasser ab und es entsteht das Salz einer neuen, amorphen Base, $C_{23}H_{27}NO_8$, die in Aether wenig, in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist. Ihre Salze sollen sich mit Eisenchlorid blauviolett färben (160). Mit Zink und Salzsäure behandelt giebt das Narceïn ebenfalls eine amorphe Base, ($C_{23}H_{29}NO_6$?) (197).

Essigsäureanhydrid wirkt auf Narceïn wasserentziehend. Es entstehen zwei in Aether lösliche Basen, eine krystallisirbare: $C_{23}H_{25}NO_7$ und eine amorphe: $C_{23}H_{27}NO_8$ (197).

Bei der Oxydation durch Chromsäuremischung liefert das Narceïn unter Kohlensäureentwicklung Methylamin und Hemipinsäure. Eisenchlorid erzeugt ebenfalls Hemipinsäure (186). Cotarnin oder Opiansäure treten hierbei nicht auf. Mit Kaliumhydroxyd bei 230—240° geschmolzen giebt das Narceïn Protocatechusäure. Beim Kochen des Narceïns mit verdünnter Kalilauge entwickeln sich Mono-, Di- und Trimethylamin, und es entsteht in geringer Menge eine bei 210° schmelzende, krystallisirbare Säure, $C_{23}H_{23}NO_8$, die in der Kalischmelze ebenfalls Protocatechusäure liefert (186).

Aethylnarceïnjodid ($C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5J + 2H_2O$ (197), entsteht beim Erhitzen des Narceïns mit Aethyljodid. Es lässt sich aus Alkohol in körnigen Krystallen erhalten. Die Einwirkung von Luft und Licht verwandelt es allmählich in eine blaue Masse. Silberoxyd macht aus dem Jodid die Ammoniumbase, $C_{23}H_{29}NO_9 \cdot C_2H_5OH$ frei, deren Lösung sich schon beim Verdunsten zum Theil in Alkohol und Narceïn zersetzt. Auch ihr Platindoppelsalz geht beim Trocknen in dasjenige des Narceïns über.

Codamin, $C_{20}H_{25}NO_4$ (38, 143). Das Codamin wurde 1870 von HESSE (38) gleichzeitig mit dem Laudanin, Lanthopin, Meconidin und einer nicht weiter untersuchten Base x im Opium aufgefunden.

Darstellung. Der wässrige Opiumauszug wird durch einen Ueberschuss von Kalk oder Soda gefällt, das Filtrat mit Aether ausgezogen, der Aether mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt und die saure Flüssigkeit in überschüssige, mässig verdünnte Natronlauge eingetragen. Der entstehende Niederschlag enthält neben Narcotin das Thebaïn und das Papaverin. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird angesäuert, sofort mit überschüssigem Ammoniak versetzt, dann mit Chloroform und letzteres mit Essigsäure ausgeschüttelt. Die saure Flüssigkeit neutralisirt man genau mit Ammoniak. Der dadurch allmählich ausgeschiedene Niederschlag enthält das Lanthopin. Nach 24 Stunden trägt man das Filtrat in eine möglichst geringe, aber zur vollständigen Zersetzung des Ammoniaksalzes ausreichende Menge Kalilauge ein. Der durch Codeïn getrübten alkalischen Lösung wird dieses durch Aether entzogen, worauf die übrigen Basen durch Salmiakzusatz frei gemacht und mittelst Aether ausgezogen werden. Aus der verdunstenden ätherischen Lösung krystallisirt zuerst das Laudanin, dann aus der mit Aether verdünnten und mit einer Lösung von etwas doppelt kohlensaurem Natrium gewaschenen Mutterlauge das nach seiner Form leicht zu unterscheidende Codamin. Die in der nicht mehr krystallisirenden Mutterlauge enthaltenen Basen bindet man an Essigsäure und sättigt die Lösung mit Kochsalz, wodurch das salzsaure Meconidin ausgefällt wird, während die Salze der nicht näher untersuchten Base x in Lösung bleiben.

Zur Reinigung des Codamins löst man dieses in verdünnter Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden, wodurch sich das Meconidin in eine rothe Substanz verwandelt, die durch Thierkohle beseitigt werden kann. Das durch Ammoniak wieder gefällte Alkaloid wird schliesslich aus Aether krystallisirt.

Eigenschaften. Grosse, farblose, sechsseitige Prismen. Leicht löslich in Alkohol, ziem-

lich leicht auch in Aether, besonders reichlich in Chloroform und Benzol. Wasser, Ammoniak und doppelt kohlensaures Natrium lösen nur wenig, während das Alkaloid von nicht zu überschüssigen Alkalilaugen leicht gelöst wird. Schmelzp. 126°.

Reactionen. Mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet, färbt sich das Codamin stahlgrün. (Unterscheidung von allen andern Opiumbasen.) Eisenchlorid färbt dunkelgrün und scheidet später Eisenoxyd ab. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure ruft bei 20° eine grünlich blaue, bei 150° eine dunkelviolette Färbung hervor.

Die Salze sind meist amorph.

Das Jodwasserstoffsaure C., $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$ ist ein krystallinisches Pulver.

Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$ (38, 143). Von HESSE 1870 entdeckt. Isomer mit dem Codamin. Das rohe Laudanin (s. unter Codamin) wird zur Reinigung in Essigsäure gelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wobei sich das beigemengte Cryptopin grösstentheils ausscheidet. Die Lösung fällt man mit Salmiak, löst in Essigsäure und setzt Jodkalium hinzu, worauf das schwer lösliche jodwasserstoffsaure Salz des Laudanins zuerst ausfällt. Die durch Ammoniak daraus abgeschiedene Base wird endlich aus siedendem Weingeist krystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, kurze, sechsseitige Prismen vom spec. Gew. 1,255 (43) bei 166° schmelzend, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol uud in Chloroform; bei 18° erst in 647 Thln. Aether. Das Laudanin reagirt alkalisch. Es wirkt linksdrehend. Für die Chloroformlösung ($p = 2, t = 22,5°$) fand HESSE (46) $(\alpha)_D = -13,5$. Auch die alkalische Lösung dreht links, während das salzsaure Salz inactiv zu sein scheint. Von verdünnten Alkalilaugen wird das Laudanin namentlich beim Erwärmen leicht gelöst. Concentrirte Laugen scheiden aus dieser Lösung die betreffende Alkaliverbindung des Laudanins in sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Reactionen. Reine concentrirte Schwefelsäure löst fast farblos, eisenoxydhaltige rosenroth und beim Erwärmen dunkelviolett; concentrirte Salpetersäure färbt orangeroth, Eisenchlorid smaragdgrün.

Salze. Salzsaures Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot HCl + 6H_2O$. Weisse, concentrisch gruppirte Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Salzsäure und Kochsalzlösung.

Das Platindoppelsalz, $(2H_2O)$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Bromwasserstoffsaures L., $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot HBr + 2H_2O$. Krystallwarzen, bei 20° in 29 Thln. Wasser löslich, leichter in Alkohol.

Jodwasserstoffsaures L., $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot HJ + H_2O$. Krystallinisches Pulver, bei 15° erst in 500 Thln. Wasser löslich, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Jodkalium- und Kochsalzlösung.

Saures schwefelsaures L., $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot SO_4H_2 + 4H_2O$. Farblose Prismen, in Wasser und Alkohol leicht, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich.

Oxalsaures L. Kleine, leicht lösliche Blättchen.

Saures oxalsaures L., $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot C_2O_4H_2 + 6H_2O$. Prismen, die sich bei 10° in 45,7 Thln. Wasser lösen.

Saures weinsaures L., $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzenförmige Gruppen kleiner Prismen.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$. 1835 von THIBOUMERY entdeckt und zuerst von PELLETIER (198) näher untersucht.

Zusammensetzung. PELLETIER fand $C_{17}H_{18}NO_3$, COUERBE (199) $C_{12\frac{1}{2}}H_{13\frac{1}{2}}NO_2$, KANE (200) $C_{12\frac{1}{2}}H_{14}NO_{1\frac{1}{2}}$. ANDERSON (181) ermittelte die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$, die von HESSE (38) bestätigt wurde.

Darstellung. (198, 181, 38, 143). Der bei der Verarbeitung des Opiumauszugs nach HESSE's Verfahren (vgl. unter Codamin) erhaltene Niederschlag, welcher das Thebain und Papaverin enthält, wird in Essigsäure gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und daraus durch Eintragen von Weinsäure das Thebaïn als schwer lösliches saures weinsaures Salz gefällt. Das durch Ammoniak daraus abgeschiedene Alkaloid wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt (38). S. auch unter Cryptopin.

Eigenschaften. Glänzende quadratische Blättchen oder derbe Prismen. Spec. Gew.

etwa 1,29 (43). Schmelzp. 193°. Fast unlöslich in Wasser; bei 10° löslich in 140 Thln. Aether, leichter in Alkohol und Amylalkohol (140) und namentlich in Benzol und Chloroform. Ueberschüssiges Ammoniak, Kalkwasser, Alkalien lösen es nur in geringer Menge. Es wirkt stark linksdrehend. Für die Lösung in 97 proc. Alkohol ($p = 2, t = 15°$) fand HESSE (46) $(\alpha)_D = -218,6$.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blutrother, später gelbrother Farbe. Chlorwasser und darauf Ammoniak geben eine rothbraune Färbung, wie mit Codeïn.

Die Salze sind in reinem Zustande meistens leicht krystallisirbar (181, 38).

Salzsaures Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl + H_2O$ krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen von gelblicher Farbe oder fällt beim Sättigen einer alkoholischen Thebaïnlösung mit Salzsäuregas in kleinen, farblosen Krystallen nieder. Bei 10° in 15,8 Thln. Wasser löslich, wenig in Alkohol. Die Lösung ist neutral und färbt sich, namentlich in der Wärme, bald gelb.

Jodwasserstoffsaures Th. Zarte, leicht lösliche Prismen. Die mit Jodkalium versetzte Lösung des Salzes scheidet an der Luft schön violette Prismen aus.

Unterschwefligsaures Th. wird aus dem neutralen weinsauren Salz durch unterschwefligsaures Natrium in kleinen Prismen erhalten, die sich in heissem Wasser leicht lösen.

Schwefelsaures Th. wird aus einer ätherischen Thebaïnlösung durch Schwefelsäure theils krystallinisch, theils als eine erst später krystallinisch werdende harzige Masse gefällt.

Chromsaures Th. Kleine, leicht zersetzliche, gelbe Prismen.

Oxalsaures Th. $2(C_{19}H_{21}NO_3)C_2O_4H_2 + 6H_2O$. Weisse, blumenkohlartige Massen, bei 10° in 9,7 Thln. Wasser, auch in Alkohol, aber nicht in Aether löslich.

Das saure oxalsaure Salz, $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_2O_4H_2 + H_2O$ bildet grosse Prismen, die sich bei 20° in 44,5 Thln. Wasser lösen.

Weinsaures Th. Das neutrale Salz ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, das saure Salz, $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ bildet zarte Prismen, die bei 20° erst in 130 Thln. Wasser, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Meconsaures Th. krystallisirt mit $6H_2O$ in sternförmig gruppirten Prismen, die sich bei 20° erst in 304 Thln. Wasser, in der Hitze leicht in Wasser und Weingeist lösen.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein anfangs amorpher, bald krystallinisch werdender gelber Niederschlag.

Das Golddoppelsalz bildet eine orangerothe, bei 100° zu einer harzigen Masse schmelzende Fällung.

Mit Methyljodid vereinigt sich das Thebaïn zu dem Jodid der betreffenden Ammoniumbase (153).

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird das Thebaïn nicht acetylirt, sondern in eine anscheinend polymere, amorphe, in Aether lösliche Base übergeführt (175). Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure verwandelt das Thebaïn leicht in zwei neue amorphe Basen, das Thebenin und das Thebaïcin.

Thebenin, $C_{19}H_{21}NO_3$ (38). Dieses isomere Umwandlungsprodukt des Thebaïns erhält man, wenn letzteres mit der 20 fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,04 zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit dann schnell mit dem gleichen Volumen kalten Wassers versetzt wird. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle von salzsaurem Thebenin werden aus essigsäurehaltigem heissem Wasser umkrystallisirt und in Lösung durch schwefligsaures Natrium zersetzt, wobei freies Thebenin in Flocken niederfällt. Es ist amorph, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, schwer löslich im siedendem Alkohol, unlöslich in Ammoniak, aber löslich in Kalilauge, durch Salmiak daraus fällbar. An der Luft wird das Thebenin, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, rasch oxydirt. Seine alkalische Lösung färbt sich dabei schwarzbraun. Seine Salze sind beständiger, gehen aber beim Erhitzen mit Salzsäure leicht in Thebaïcinsalze über.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Thebenin mit schön blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, durch concentrirte Schwefelsäure sich wiederherstellen lässt.

Salzsaures Thebenin, $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. Grosse Krystallblätter, erst in 100 Thln. kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser oder Alkohol löslich.

Das **Platindoppelsalz** ist ein amorpher, bräunlich gelber Niederschlag, der sich rasch dunkler färbt.

Das **Quecksilberdoppelsalz**, $2(C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl)HgCl_2 + 2H_2O$, krystallisirt in langen, leicht verwitternden Prismen.

Schwefelsaures Th., $2(C_{19}H_{21}NO_3)SO_4H_2 + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in heissem schwer löslich. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der warmen Lösung des salzsauren Salzes als Krystallpulver gefällt.

Sulfocyansaures Th. Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Saures oxalsaures Th., $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_2O_4H_2 + H_2O$, ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und wird aus der warmen Lösung des salzsauren Salzes durch Oxalsäure als Krystallpulver oder in atlasglänzenden Blättchen gefällt.

Thebaïcin (38). Diese anscheinend ebenfalls mit dem Thebaïn isomere Base entsteht bei Einwirkung starker Säuren auf Thebaïn oder Thebenin, namentlich beim Erhitzen dieser Basen mit concentrirter Salzsäure. Durch Ammoniak wird dann das Thebaïcin als amorpher, gelber Niederschlag gefällt. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Ammoniak, schwer löslich in heissem Alkohol. Kalilauge erzeugt eine an der Luft sich rasch braun färbende Lösung. Concentrirte Salpetersäure löst mit dunkelrother, Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Die Salze des Thebaïcins mit Salzsäure und Schwefelsäure sind amorph, harzartig.

Papaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$. 1848 von MERCK entdeckt (201, 202), später namentlich von ANDERSON (203) und von HESSE (38, 143) untersucht.

MERCK und ANDERSON wurden zu der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ geführt. Die später von HESSE (38) ermittelte Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ wurde auch von BECKETT und WRIGHT bestätigt gefunden (175).

Darstellung. Aus der Flüssigkeit, aus welcher bei der von HESSE angegebenen Darstellung des Thebaïns dieses Alkaloid durch Weinsäure gefällt wurde, lässt sich das Papaverin auf folgende Weise gewinnen; Man fällt mit Ammoniak, behandelt den Niederschlag mit wenig Alkohol, um ihn krystallinisch zu machen und eine beigemengte amorphe Base zu entfernen, löst den Rückstand in überschüssiger Oxalsäure und krystallisirt das nach einiger Zeit sich ausscheidende saure oxalsaure Papaverin solange aus heissem Wasser um, bis es durch concentrirte Schwefelsäure nicht mehr gefärbt wird. Schliesslich wird aus seiner Lösung die Oxalsäure durch Chlorcalcium und aus dem Filtrat das Papaverin durch Ammoniak gefällt. —

Eigenschaften. Das Papaverin krystallisirt aus siedendem Alkohol in zarten Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, bei 10° löslich in 258 Thln. Aether, schwer löslich auch in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Amylalkohol, Benzol und Chloroform. Schmp. 147°. Spec. Gew. 1,308—1,337 (43). Es wirkt schwach linksdrehend. Für die Lösung in 77 % Alkohol ($p = 2$, $t = 15°$) fand HESSE $(\alpha)_D = -4{,}0$. Sein salzsaures Salz ist inactiv.

Reactionen. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst ganz reines Papaverin ohne Färbung Erst beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkelviolett. Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure färbt sofort grün, dann blau, violett und endlich kirschroth.

Salze. Das Papaverin ist eine schwache Base. Es reagirt nicht alkalisch, lässt sich durch Chloroform auch aus sauren Lösungen ausschütteln und löst sich in Essigsäure, ohne diese zu neutralisiren. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure fällen aus der essigsauren Lösung die entsprechenden Salze.

Salzsaures Papaverin, $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ (202, 38), bildet grosse, sauer reagirende Prismen des rhombischen Systems (204, 205), die sich bei 18° in 37, 3 Thln. Wasser, viel weniger in concentrirter Salzsäure lösen.

Jodwasserstoffsaures P., $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HJ$ (206). Farblose, rhombische Krystalle. Das Salz ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten zunächst ölig ab.

Salpetersaures P., $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot NO_3H$ (202, 38), krystallisirt in grossen Prismen,

Schwefelsaures P., (143). Die Lösung des Papaverins in concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Wasser eine harzige, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrende Fällung des Salzes.

Unterschwefligsaures P. (88) ist leicht löslich.

Sulfocyansaures P. ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt aus heissem in schönen Prismen.

Saures oxalsaures P., $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot C_2O_4H_2$ (38), krystallisirt in Prismen. Es löst sich erst in 388 Thln. Wasser von 10° und wird durch überschüssige Oxalsäure vollständig ausgefällt.

Saures weinsaures P. (38), ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, krystallisirt nur schwierig.

Meconsaures P. Sehr schwer lösliche kleine Prismen.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ (202, 203, 38). Gelber, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag. Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in rhombischen Blättchen.

Papaverintrijodid, $C_{21}H_{21}NO_4 \cdot HJ_3$ (203, 101), krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen rechtwinkligen Prismen von purpurrother Farbe.

Papaverinpentajodid, $N_{21}H_{21}NO_4 \cdot HJ_5$ (203), zarte Nadeln, im reflectirten Licht röthlich bronzefarbig, bei durchfallendem orangegelb.

Brompapaverin, $C_{21}H_{20}BrNO_4$ (203). Tröpfelt man Bromwasser in eine Lösung von salzsaurem Papaverin, so fällt das bromwasserstoffsaure Salz des Brompapaverins als gelblicher, aus siedendem Alkohol krystallinisch zu erhaltender Niederschlag heraus. Ammoniak macht daraus das Brompapaverin frei. Dasselbe ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln.

Chlorgas bräunt die Lösung des salzsauren Papaverins und fällt später einen grauen Niederschlag, aus welchem Ammoniak eine chlorhaltige Base frei macht (203).

Nitropapaverin, $C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4 + H_2O$ (203, 143). Das salpetersaure Salz dieser Base entsteht bei Einwirkung mässig verdünnter Salpetersäure auf Papaverin. Dieses Salz krystallisirt in oft ziemlich grossen, gelben, vierseitigen, wasserfreien Tafeln, ist fast unlöslich in kaltem, schwerlöslich in siedendem Wasser, reichlicher in salzsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser. Aus der Lösung des Salzes in verdünnter Salpetersäure fällt Ammoniak die freie Nitrobase als gelblichen, flockigen Niederschlag. Aus siedendem Alkohol krystallisirt sie in sehr dünnen, farblosen, aber am Licht rasch gelb werdenden Nadeln, die bei 163° schmelzen. —

Wird Papaverin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure gekocht, so scheiden sich allmählich braune, krystallinische Flocken aus, die aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt werden (202). Mit Natronkalk erhitzt, liefert das Papaverin flüchtige Basen (Aethylamin und Trimethylamin?) (203) Die Addition von Aethyljodid zum Papaverin gelang bisher nicht. (How) (206). —

DESCHAMPS (207), hat den Namen Papaverin für eine mit dem so bezeichneten Alkaloid nicht zu verwechselnde, stickstoffhaltige, aber nicht basische, sondern sauer reagirende Substanz, gewählt, welche er neben den Alkaloiden Morphin, Narcotin und Papaverosin aus unreifen Mohnkapseln erhielt).

Lanthopin, $C_{23}H_{25}NO_4$ (38, 143). Dieses seiner Formel nach möglicherweise dem Papaverin homologe Alkaloid wurde 1870 von HESSE entdeckt. Den Niederschlag von rohem Lanthopin, welcher auf die beim Codamin angegebene Weise erhalten wurde, befreit man durch Aufkochen mit Alkohol möglichst von den beigemengten amorphen Basen, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und fügt Kochsalz hinzu, wodurch das salzsaure Lanthopin als gallertartige aus zarten Prismen bestehende Masse ausgeschieden wird. Man fällt daraus das Alkaloid durch Ammoniak und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Chloroform. Weisses, krystallinisches, bei etwa 200° schmelzendes Pulver, kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Chloroform. Löslich in überschüssigen Alkalilaugen oder Kalkmilch. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter, beim Erwärmen in dunkelbraun übergehender Farbe.

Das Lanthopin ist eine nur schwache Base, welche die Säuren nicht vollständig neutralisirt.

Salzsaures Lanthopin, $C_{23}H_{25}NO_4 \cdot HCl + 6H_2O$, bildet äusserst dünne, in siedendem Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie erscheinen in Masse gallertförmig und trocknen hornartig ein.

Auch das schwefelsaure Salz krystallisirt in äusserst dünnen Nadeln. Das Platindoppelsalz, $2(C_{23}H_{25}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ ist ein gelbes, krystallinisches Pulver.

Pseudomorphin, $C_{17}H_{19}NO_4$ (208). Von PELLETIER 1835 entdeckt (198) und nachdem

seine Existenz mehrfach bezweifelt worden war, von HESSE (208) wieder im Opium aufgefunden und näher untersucht.

Darstellung. Bei der Verarbeitung des Opiums nach der GREGORY'schen Methode ist das salzsaure Pseudomorphin, wie das Codeïnsalz, der Rohkrystallisation des salzsauren Morphins beigemengt. Vermischt man das durch Umkrystallisiren gereinigte Gemenge in weingeistiger Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, so wird nur Morphin gefällt, und das schwach mit Salzsäure übersättigte, von Alkohol befreite und mit Thierkohle behandelte Filtrat giebt jetzt beim Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak einen voluminösen, vorwiegend aus Pseudomorphin bestehenden Niederschlag. Man wäscht ihn mit Wasser, löst in Essigsäure und versetzt die filtrirte Lösung nur mit soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit Lackmuspapier noch schwach röthet. Das dadurch allein ausgeschiedene Pseudomorphin wird durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes gereinigt und schliesslich aus der heissen Lösung desselben durch Ammoniak gefällt.

Eigenschaften. Fein krystallinischer, seideglänzender, zu einer mattweissen Masse eintrocknender Niederschlag. Aus kalter Salzlösung gefällt ist er gelatinös, nach dem Eintrocknen hornartig. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sowie in Sodalösung, sehr wenig löslich in Ammoniak, sehr leicht in Alkalilaugen und in Kalkmilch.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit olivengrüner, Salpetersäure mit intensiv orangerother, bald in Gelb übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt blau.

Die Salze sind, wie die Base selbst, geschmacklos. Die meisten sind so schwer löslich, dass sie aus dem salzsauren Salz durch Fällung gewonnen werden können.

Salzsaures Pseudomorphin, $C_{17}H_{19}NO_4 \cdot HCl + H_2O$. Weisses, stark sauer reagirendes, krystallinisches Pulver, löslich in 70 Thln. Wasser von 20°, unlöslich in Alkohol.

Jodwasserstoffsaures Pseudomorphin. Kleine, blassgelbe, schwer lösliche Prismen.

Salpetersaures Ps. Glänzende, schwer lösliche Blättchen.

Schwefelsaures Ps., $2(C_{17}H_{19}NO_4)SO_4H_2 + 6H_2O$. Kleine, sauer reagirende, gypsähnliche Blättchen, löslich in 422 Thln. Wasser von 20°, kaum löslich in verdünnter Schwefelsäure.

Chromsaures Ps. Schwer lösliche, gelbe Nadeln.

Oxalsaures Ps., $2(C_{17}H_{19}NO_4)C_2O_4H_2 + 6H_2O$. Aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag, der bei 20° erst von 1940 Thln. Wasser und auch in der Hitze nur wenig gelöst wird.

Das weinsaure Salz bildet ebenfalls schwer lösliche kleine Prismen.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{17}H_{19}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher, in Salzsäure etwas löslicher Niederschlag.

Das Golddoppelsalz ist ebenfalls amorph.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet kleine, farblose, sehr schwer lösliche Prismen.

Das Pseudomorphin unterscheidet sich nach HESSE's Formel von dem Morphin nur durch einen Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, und HESSE hält es für identisch mit SCHÜTZENBERGER's angeblichem Oxymorphin (110), welches später von BROOKMANN und POLSTORFF (111) für »Oxydimorphin« ($C_{34}H_{36}N_2O_6$) erklärt wurde. Letztere nehmen an, dass auch das Pseudomorphin Oxydimorphin sei und sich vielleicht erst bei der Verarbeitung des Opiums durch Oxydation des Morphins bilde.

Cryptopin, $C_{21}H_{23}NO_5$ (143). Von T. und H. SMITH 1867 entdeckt (209) von HESSE (143) in ganz reinem Zustande dargestellt, namentlich von dem begleitenden Protopin befreit.

Darstellung. Wird die bei der Morphinbereitung nach GREGORY's Methode erhaltene schwarze Morphin-Mutterlauge mit überschüssigem Alkali gefällt, so geht das Cryptopin fast vollständig in den Niederschlag über. Dieser wird in Essigsäure gelöst und die Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, wobei besonders Narcotin und Papaverin abgeschieden werden. Aus dem Filtrat wird durch Weinsäure das Thebaïn möglichst ausgeschieden und dann durch starke Salzsäure das salzsaure Cryptopin gefällt. Das daraus durch Ammoniak abgeschiedene Cryptopin ist noch mit Protopin und vielleicht mit noch einem zweiten Alkaloid verunreinigt, für welches HESSE den Namen Deuteropin bereit hält. Zur Reinigung davon wird das rohe Cryptopin

mit überschüssiger Oxalsäure behandelt, das saure, oxalsaure Salz durch Umkrystallisiren gereinigt, durch Ammoniak zersetzt und das Cryptopin aus siedendem Alkohol krystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, kurze, sechsseitige Prismen oder körnige Krystalle, schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer selbst bei Siedhitze in Benzol- und Terpentinöl, ziemlich leicht in Chloroform. Aether nimmt nur das frisch gefällte Alkaloid in einiger Menge auf und scheidet es bald in Rhomboëdern wieder ab. Ammoniak und Alkalilaugen fällen es aus seinen Salzlösungen als amorphen, aber bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich im Ueberschuss nur sehr wenig löst. Das Cryptopin besitzt (in Chloroformlösung) kein Rotationsvermögen. Es reagirt alkalisch. Schmp. 217°.

Reactionen. Reine concentrirte Schwefelsäure, löst mit gelber, bald in Violett übergehender Farbe. Enthält die Säure Spuren von Eisenoxyd, Chlor oder unterchloriger Säure, so tritt sofort die dunkelviolette Färbung auf. Beim Erwärmen geht sie in schmutziges Grün über.

Die Salze des Cryptopins scheiden sich aus ihren Lösungen anfangs als gelatinöse Massen ab, die sich erst allmählich in Krystalle verwandeln. Sie besitzen einen zunächst bitteren, später scharfen, an Pfeffermünzöl erinnernden Geschmack.

Salzsaures Cryptopin, $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl + 6H_2O$. Zarte Nadeln, die sich bei 125° gelb färben. Durch Kochsalzlösung wird das Salz aus seiner wässrigen Lösung mit nur $5H_2O$ ausgeschieden.

Jodwasserstoffsaures Cr. Zarte Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung.

Salpetersaures Cr. Kleine Prismen, die bei Ueberschuss von Salpetersäure sehr leicht in Nitrocryptopinsalz übergehen.

Schwefelsaures Cr. Das Salz ist namentlich in der Wärme sehr leicht löslich, schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt nur sehr schwierig; gewöhnlich erstarrt die Lösung zu einer kleisterartigen Masse.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl)PtCl_4 + 6H_2O$. Voluminöse, aus fast weissen Nädelchen bestehende Masse, welche bei längerem Kochen mit Wasser ein gelbes Krystallpulver mit nur $1H_2O$ liefert.

Das Golddoppelsalz ist ein dunkelgelbes, amorphes Pulver, aus heisser, verdünnter Salzsäure in orangerothen Warzen krystallisirbar.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet zu Warzen vereinigte Prismen, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser löslich. Aus concentrirter Lösung fällt es als Gallerte nieder, welche beim Auswaschen mit Wasser in ein krystallinisches Pulver $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HClHgCl_2 + H_2O$ übergeht.

Nitrocryptopin. $C_{21}H_{22}(NO_2)NO_5$. Es entsteht leicht durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Alkaloid, z. B. wenn letzteres mit 20 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,06 etwa 8 Stunden lang auf 50—60° erwärmt wird. Das salpetersaure Salz der nitrirten Base scheidet sich beim Erkalten in körnigen Krystallen aus. Durch Ammoniak wird aus seiner heissen Lösung das Nitrocryptopin als amorpher, aber bald krystallinisch werdender, gelber Niederschlag gefällt. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in blassgelben Tafeln und Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform, auch in Alkohol und Aether wenigstens leichter als das Cryptopin selber. Schmp. 185°. Concentrirte Schwefelsäure färbt es blutroth und löst es dann mit braungelber Farbe, die beim Erhitzen dunkelviolett, später schwarzbraun wird. Das Nitrocryptopin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren gelbliche Salze, die sich meistens aus ihren Lösungen zunächst gallertartig ausscheiden.

Protopin, $C_{20}H_{19}NO_5$ (?) (143). Von Hesse 1871 entdecktes Alkaloid, welches bei der Reindarstellung des Cryptopins in der Mutterlauge von dessen saurem oxalsaurem Salz bleibt. Dieselbe wird mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, aus welchem die Basen (Protopin mit etwas Cryptopin) in salzsaure Lösung übergeführt werden. Aus letzterer werden durch concentrirte Salzsäure die salzsauren Salze gefällt und das schwer lösliche, körnige, salzsaure Protopin durch Abspülen mit kaltem Wasser von dem Cryptopinsalz befreit. Das Protopinsalz wird durch Ammoniak zersetzt, in essigsaurer Lösung durch Thierkohle entfärbt und nach Zusatz von etwas Weingeist mit Ammoniak gefällt. — Weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, leichter in Chloroform. Aether löst nur das frisch gefällte Alkaloid und scheidet es bald in Kügelchen oder Warzen wieder

aus. Es ist unlöslich in Alkalilaugen, aber etwas löslich in Ammoniak. Es schmilzt unter Bräunung bei 202°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit anfangs gelber, dann rother und bläulich rother Farbe, eisenoxydhaltige Schwefelsäure sogleich mit dunkelvioletter. Die alkoholische Lösung des Protopins reagirt stark alkalisch. Die Salze schmecken bitter und sind meistens gut krystallisirbar.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und namentlich in Salzsäure sehr schwer löslich und lässt sich in ziemlich grossen, anscheinend rhombischen Prismen erhalten. Das Platindoppelsalz $2(C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$ bildet einen gelben, krystallinischen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$ (143). Von Hesse 1871 entdeckt.

Darstellung. Die Flüssigkeit (vergl. unter Cryptopin), aus welcher das Thebaïn durch Weinsäure ausgeschieden ist, wird, wenn es sich um die Gewinnung von Laudanosin handelt, nicht in der angegebenen Weise auf Cryptopin verarbeitet, da die grosse Menge Salzsäure später stören würde, sondern man neutralisirt sie in der Wärme genau mit Ammoniak, fügt nach dem Erkalten 3 ℔ mit Wasser angeriebenes doppelt kohlensaures Natrium hinzu, entfernt nach 8 Tagen die ausgeschiedene schwarze pechartige Masse und fällt die klare Flüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak. Der entstehende harzige Niederschlag wird mit siedendem Benzol ausgezogen, nach dem Abkühlen auf 40° die Benzollösung von dem Ungelösten (Cryptopin, Protopin) abgegossen und mit einer gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Natrium geschüttelt, worauf sich in niederer Temperatur Laudanosin abscheidet. (Aus der abgegossenen Benzollösung wird durch vorsichtiges Einleiten von Salzsäuregas Hydrocotarnin niedergeschlagen.) Zur Reinigung wird das Laudanosin in Aether aufgenommen, der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Jodkalium gefällt. Die aus dem gefällten Salz durch Ammoniak ausgeschiedene Base krystallisirt man aus siedendem Benzol oder Alkohol.

Eigenschaften. Farblose Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, bei 16° in 19,3 Thln. Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 89°. Rechtsdrehend. Für die Lösung in 97 ℔ Alkohol ($p = 2{,}79$, $t = 15°$ fand Hesse $(\alpha)_D = +103{,}2$.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schwach rosenrother, wenn eisenoxydhaltig mit braunrother und dann beim Erhitzen in Grün und bleibendes Dunkelviolett übergehender Farbe. Concentrirte Salpetersäure giebt eine anfangs farblose, bald gelb werdende Lösung. Eisenchlorid färbt nicht.

Salze. Das Laudanosin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren sehr bitter schmeckende, zum Theil krystallisirbare Salze.

Salzsaures Laudanosin ist amorph, leicht löslich, neutral.

Sein Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{27}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

Jodwasserstoffsaures L. $C_{21}H_{27}NO_4 \cdot HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche Prismen.

Saures oxalsaures L., $C_{21}H_{27}NO_4 \cdot C_2O_4H_2 + 3H_2O$, krystallisirt in zarten, sehr leicht löslichen Prismen.

Das neutrale Salz ist amorph.

Meconidin, $C_{21}H_{23}NO_4$ (38). Von Hesse 1870 zuerst dargestellt. Das durch wiederholte Fällung mit Kochsalz gereinigte salzsaure Meconidin (s. unter Codamin) wird in wenig Wasser gelöst, mit doppelt kohlensaurem Natrium versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether nach dem Entfärben verdunstet.

Eigenschaften. Amorphe, farblose, am Licht bald gelb werdende Masse. Schmp. 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Geschmacklos. Salze sehr bitter. Reaction alkalisch. Löslich in überschüssigen Alkalilaugen, nur wenig in Ammoniak und Kalkmilch. Letzteren wird das Alkaloid schon durch Aether entzogen, den Alkalilösungen erst nach Zusatz von Salmiak.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit olivengrüner, Salpetersäure mit orangerother Farbe.

Die Salze sind sehr unbeständig. Mit Essigsäure giebt das Meconidin eine farblose Lösung. Die in der Kälte zunächst ebenfalls farblosen Lösungen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure

färben sich, namentlich beim Erhitzen, bald purpurroth, wobei die Base in eine andere, leicht veränderliche Substanz übergeht. Bei der Verarbeitung der schwarzen Morphinmutterlauge (s. unter Cryptopin) wird deswegen kein Meconidin erhalten.

Salzsaures und jodwasserstoffsaures M. sind amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ersteres giebt mit Goldchlorid eine schmutzig gelbe, mit Quecksilberchlorid eine weisse amorphe Fällung.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{23}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$ ist ein amorpher, gelber, bald roth werdender Niederschlag.

Rhoeadin. $C_{21}H_{21}NO_6$ (12, 210, 211). Von HESSE 1865 entdeckt (12). Es kommt in allen Theilen von *Papaver Rhoeas* L. vor, ferner in dem Milchsaft der unreifen Samenkapseln des wilden Mohns (212). Im Opium ist es nicht enthalten (211).

Darstellung. Der stark eingedampfte wässrige Auszug von *P. Rhoeas* wird mit Soda übersättigt und mit Aether, die ätherische Lösung darauf mit einer Lösung von saurem weinsaurem Natrium ausgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit fällt Ammoniak einen grauweissen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der durch Ausziehen mit Wasser und siedendem Alkohol von einer dem Thebaïn ähnlichen Base befreit, dann in Essigsäure gelöst, durch Thierkohle entfärbt und durch Eingiessen in heisses weingeistiges Ammoniak wieder gefällt wird.

Eigenschaften. Kleine, weisse Prismen, fast unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Ammoniak und Alkalien, bei 232° schmelzend, im Kohlensäurestrom z. Th. in langen Prismen sublimirbar. Auch in Salzform geschmacklos und nicht giftig. In schwachen und nicht überschüssigen Säuren löst sich das Rhoeadin farblos; durch stärkere Säuren, namentlich verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, wird es im Wesentlichen in das isomere Rhoeagenin übergeführt, ein kleiner Theil aber in eine die Lösung purpurroth färbende Substanz verwandelt.

Reactionen. Durch die erwähnte Rothfärbung mit Säuren lässt sich das Rhoeadin noch bei einer Verdünnung von 1:800000 erkennen. Die Färbung wird durch Alkalien aufgehoben, durch Säuren wieder hergestellt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rhoeadin mit olivengrüner, concentrirte Salpetersäure mit gelber Farbe.

Die Salze des Rhoeadins sind sehr unbeständig. Ihre Lösungen färben sich allmählich schon in der Kälte, schneller beim Kochen, und sofort bei Gegenwart überschüssiger Säure roth, wobei das Alkaloid theilweise in Rhoeagenin übergeht.

Jodwasserstoffsaures Rh., $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HJ + 2H_2O$ wird aus der essigsauren Lösung der Base durch Jodkalium in sehr kleinen, schwer löslichen Prismen ausgeschieden.

Das Platindoppelsalz, $2(C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HCl)PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein amorpher, gelber Niederschlag, das Golddoppelsalz ist ebenfalls amorph, flockig.

Rhoeagenin. $C_{21}H_{21}NO_6$ (210, 211). Isomeres Umwandlungsprodukt des Rhoeadins. Nicht fertig in *P. Rhoeas* enthalten. Das Rhoeadin verwandelt sich bei der Behandlung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure in eine farblose, harzige Masse, die sich bald mit Purpurfarbe löst. Diese Lösung färbt sich beim Erhitzen dunkler, und beim Erkalten scheiden sich kleine, im durchfallenden Licht braunrothe, im reflectirten grüne Prismen aus. Aus dem mit Thierkohle entfärbten Filtrat wird durch Ammoniak das Rhoeagenin gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Es bildet rechtwinklige Blättchen, fast unlöslich in Wasser und Ammoniak, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether (in 1200 resp. 1800 Thln.) bei 223° schmelzend, nicht sublimirbar. Es reagirt alkalisch und bildet mit Säuren bitter schmeckende, meistens krystallisirbare Salze.

Salzsaures Rhoeagenin bildet farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Kochsalzlösung. Es giebt mit Platinchlorid einen amorphen, gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag, mit Gold- und Quecksilberchlorid Niederschläge, die in Salzsäure fast unlöslich sind.

Jodwasserstoffsaures Rh., $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HJ$, Kurze Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung.

Papaverosin (207). Von DESCHAMPS 1864 in den getrockneten Samenkapseln von *Papaver somniferum* neben Morphin, etwas Narcotin und dem nicht basischen, von D. als Papaverin bezeichneten Körper aufgefunden.

Darstellung. Das weingeistige Extrakt der vorher mit Wasser extrahirten Mohnkapseln wurde mit Aether ausgezogen, der Aether mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, die Base durch Magnesia gefällt und aus Alkohol krystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, monokline Prismen. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Fast geschmacklos. Reaction schwach alkalisch.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure färbt violett, in der Wärme roth und auf Zusatz von Salpetersäure orangeroth.

Salzsaures Papaverosin ist amorph, gummiartig.

Gnoscopin, $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$? (213). Von T. und H. SMITH 1878 aus den Mutterlaugen von der Reinigung des rohen Narcotins dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in 1500 Thln. kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Amylalkohol und Alkalien. Es schmilzt unter Zersetzung bei 233°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure dauernd roth wird.

Die **Salze** sind gut krystallisirbar. Sie reagiren sauer. Das **salzsaure** Salz bildet glasglänzende, wasserhaltige Prismen.

Oxynarcotin, $C_{22}H_{23}NO_8$ (186) Diese Base wurde 1876 von BECKETT und WRIGHT bei der Reinigung rohen Narceïns durch Umkrystallisiren aus Wasser entdeckt. Sie bleibt bei dieser Operation ungelöst zurück. Zur Reinigung wird sie in der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Soda genau gefällt, zur Entfernung von Narceïn wiederholt mit Alkohol ausgekocht, endlich in salzsaures Salz verwandelt und daraus durch wenig überschüssige Natronlauge niedergeschlagen.

Eigenschaften. Selbst in heissem Wasser oder Weingeist sehr schwer löslich, fast unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in überschüssigen Alkalilaugen.

Das **salzsaure Salz**, $C_{22}H_{23}NO_8 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet, aus heisser, verdünnter Salzsäure abgeschieden, eine weiche Krystallmasse. Beim Kochen mit Wasser entstehen leicht basische Salze. Das Oxynarcotin spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Hydrocotarnin (resp. Cotarnin) und Hemipinsäure: $C_{22}H_{23}NO_8 + H_2O = C_{12}H_{15}NO_3 + C_{10}H_{10}O_6$. Die Entdecker schliessen daraus, dass das Narcotin zu ihm in der durch die Formeln $C_{12}H_{14}NO_3 \cdot CO \cdot C_6H_2 \begin{cases} CHO \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ und $C_{12}H_{14}NO_3 \cdot CO \cdot C_6H_2 \begin{cases} CO_2H \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ ausgedrückten Beziehung eines Aldehyds zu seiner Säure stehe, während das Narceïn $C_{13}H_{20}NO_4 \cdot CO \cdot C_6H_2 \begin{cases} CO_2H \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ sich vom Oxynarcotin nur durch die Natur der stickstoffhaltigen Gruppe unterscheiden würde.

Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$. Von HESSE 1871 im Opium entdeckt (143), bevor es künstlich aus Cotarnin gewonnen wurde. Ueber seine Trennung von den anderen Opiumbasen s. unter Laudanosin, über Eigenschaften, Salze u. s. w. s. unter Narcotin.

Porphyroxin. Das von MERCK 1837 so bezeichnete Opiumalkaloid (214) ist von HESSE (211) als ein Gemenge erkannt. Dasselbe verdankt seine Eigenschaft, sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren roth zu färben, dem Gehalt an einem eigenthümlichen Alkaloid, welches diese Reaction mit dem Rhoeadin theilt, aber nicht mit diesem identisch ist.

Chelidonin. Dies Alkaloid findet sich neben Chelerythrin in dem gemeinen Schöllkraut (*Chelidonium majus* L.,) und zwar in allen Theilen dieser Pflanze, am reichlichsten aber in der Wurzel. Den Alkaloidgehalt des Schöllkrauts in verschiedenen Wachsthumsperioden bestimmte MASING (221). Nachdem GODEFFROY (216) schon 1824 das Vorhandensein des Alkaloids beobachtet hatte, wurde es 1839 von PROBST (217) in reinem Zustande dargestellt und später namentlich von WILL (220) näher untersucht. Letzterer berechnete aus seinen Analysen die Formel $C_{20}H_{20}N_3O_3$. GERHARDT schlug dafür $C_{20}H_{19}N_3O_3$ vor. GMELIN $C_{21}H_{19}N_3O_3$, LIMPRICHT als den analytischen Resultaten am besten entsprechend die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_3$.

Die **Darstellung** geschieht aus dem Kraut (217) oder besser aus der Wurzel (217, 218).

Die frische oder getrocknete Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der gewaschene und ausgepresste Niederschlag in schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, nach Zusatz von Wasser der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wieder durch Ammoniak gefällt. Aus dem getrockneten und zerriebenen Niederschlag zieht man mittelst Aether das Chelerythrin aus, löst ihn dann in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure. Das allmählich als körnig krystallinischer Niederschlag ausgeschiedene salzsaure Chelidonin zersetzt man durch Ammoniak und reinigt es durch wiederholtes Fällen mittelst concentrirter Salzsäure aus schwefelsaurer Lösung und schliessliches Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist (217).

Eigenschaften. Kleine, farblose, glasglänzende Tafeln, 1 Mol. Wasser enthaltend, welches bei 100° entweicht. Schmp. 130° (220). Unlöslich in Wasser, in Weingeist und namentlich in Aether nur mässig leicht löslich, leichter in fetten und ätherischen Oelen (218, 219). Mit Wasserdämpfen flüchtig (218). Geschmack bitter, dann kratzend. Reaction alkalisch. Nicht giftig.

Reactionen. Aus den Salzlösungen fällen Alkalien das Chelidonin als käsigen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag. Die Lösung des essigsauren Salzes wird durch Bleiessig und durch Gerbsäure weiss, durch Jodtinctur kermesfarbig, durch chromsaures Kalium gelb, durch Goldchlorid dunkelrothgelb gefällt. Mit salpetersäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure färbt das Chelidonin sich grün, bei 150° olivengrün, darauf nach dem Erkalten mit Salpetersäure dunkelbraun (222). Wird das Alkaloid in Zuckerlösung vertheilt und langsam concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so tritt eine rothviolette bis blauviolette Färbung ein (223).

Die Salze (217) sind meistens gut krystallisirbar. Sie reagiren sauer.

Chelerythrin (Sanguinarin). Neben Chelidonin in *Chelidonium majus* L., neben Glaucopikrin in der Wurzel von *Glaucium luteum* Scop. sowie neben Puccin und Sanguinarin-Pophyroxin in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* L. vorkommend. Dana (224) fand das Alkaloid 1829 in der letzteren Wurzel und nannte es Sanguinarin. Probst gewann es aus *Chelidonium* (217), und aus *Glaucium* (225). Er bezeichnete es als Chelerythrin und erkannte die später von Schiel (226), bestätigte Identität mit dem Sanguinarin. Auch das »Pyrrhopin« von Polex (219) (aus Chelidonium) war wesentlich Chelerythrin. Schiel analysirte sowohl die aus *Chelidonium*, wie die aus *Sanguinaria* isolirte Base und stellte die Formel $C_{19}H_{16}NO_4$ auf, die Limpricht in $C_{19}H_{17}NO_4$ abänderte.

Darstellung (224, 217, 225—227). Aus der Wurzel von *Chelidonium* oder *Sanguinaria* erhält man das Chelerythrin durch Ausziehen mit stark schwefelsäurehaltigem Wasser, Fällen mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags in Aether, Behandeln mit Thierkohle und Zusatz einer Lösung von Schwefelsäure in Aether. Das ausfallende schwefelsaure Salz wird durch Ammoniak zerlegt und die Base aus Weingeist krystallisirt (227).

Eigenschaften. Farblose, zu Sternchen oder Warzen vereinigte, feine Nadeln, die beim Trocknen undurchsichtig werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Bei 65° erweicht es harzartig. Der Staub erregt heftiges Niesen. Giftig. Im festen Zustand geschmacklos, die weingeistige Lösung stark bitter.

Reactionen. Verdünnte Säuren oder Säuredämpfe färben orangeroth. In den Salzlösungen erzeugen Alkalien einen käsigen Niederschlag, Gerbsäure eine gelbrothe Fällung.

Die Salze sind roth gefärbt. Salzsaures Ch. scheidet sich beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung krystallinisch aus. Unlöslich in Aether und in concentrirter Salzsäure.

Schwefelsaures Ch. ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwierig krystallisirbar. Das phosphorsaure Salz krystallisirt leichter.

Essigsaures Ch. Leicht löslich. Es wird beim Eindampfen nicht zersetzt.

Puccin. Diesen Namen hat Gibb (228) einem 1856 von Wayne (229) in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* L. aufgefundenen zweiten Alkaloid beigelegt. Das Puccin lässt sich aus der ätherischen Flüssigkeit gewinnen, aus welcher das Chelerythrin (s. d.) durch Schwefelsäure ausgeschieden wurde. Es ist ein in Wasser unlösliches, in Weingeist und Aether lösliches blassrothes Pulver. Das salzsaure Salz krystallisirt in hellrothen Nadeln, das schwefelsaure in rothen Warzen.

Sanguinaria-Porphyroxin. Ein weiteres, wenig untersuchtes Alkaloid der *Sanguinaria-*

Wurzel, zuerst von RIEGEL (230) dargestellt, von GIBB (228) wegen seiner Aehnlichkeit mit dem sogen. Porphyroxin des Opiums mit dem gleichen Namen bezeichnet.

Darstellung. Aus dem mit essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug der Wurzel wird durch Ammoniak das Chelerythrin ausgeschieden, das mit Essigsäure neutralisirte Filtrat durch Gerbsäure gefällt, der getrocknete Niederschlag mit Kalkmilch und Weingeist behandelt, die mit Kohlensäure ausgefällte weingeistige Lösung eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgezogen und der Verdampfungsrückstand der wässrigen Flüssigkeit mit Aether behandelt, aus welchem sich beim Verdunsten die Base krystallinisch ausscheidet (230).

Eigenschaften. Kleine, farb- und geschmacklose Tafeln, sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, mit Säuren farblose, krystallinische, bitter schmeckende Salze bildend.

Glaucopikrin. Neben Chelerythrin in der Wurzel von *Glaucium luteum* SCOP. enthaltenes Alkaloid. Es wurde daraus von PROBST (225) nach einem ähnlichen Verfahren gewonnen, wie es für die Darstellung des Sanguinaria-Porphyroxins angegeben wurde. Es bildet weisse, körnige Krystalle von bitterem Geschmack, löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, weniger in Aether. Das salzsaure Salz bildet glasglänzende, luftbeständige Krystalle.

Glaucin. Ein ebenfalls von PROBST (225) in *Glaucium luteum* SCOP., aber nur in dem einjährigen Kraut, nicht in der Wurzel gefundenes Alkaloid.

Darstellung, Das Kraut wird mit Essigsäure zerquetscht, der ausgepresste und durch Aufkochen geklärte Saft mit salpetersaurem Blei ausgefällt, das entbleite und neutralisirte Filtrat mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Kalkmilch und Alkohol behandelt, durch die weingeistige Lösung Kohlensäure geleitet, der Weingeist verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem gelöst.

Eigenschaften. Das Glaucin scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in farblosen, aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Rinden aus. Es schmilzt unter siedendem Wasser und löst sich ziemlich reichlich darin. Sehr leicht wird es von Alkohol und Aether gelöst. Es reagirt alkalisch, schmeckt scharf und bitter. Durch Ammoniak wird es aus seinen Salzlösungen als käsige, bald zähe und fadenziehende Masse gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt das Glaucin eine tief violette Lösung, die auf Wasserzusatz roth wird und dann mit Ammoniak einen indigblauen, in Alkohol löslichen Niederschlag liefert.

Salzsaures und schwefelsaures Glaucin bilden leicht lösliche, seideglänzende Nadeln.

Eschscholtzia-Basen. In der *Eschscholtzia californica* CHAM. fand WALZ (231) drei nur sehr unvollständig untersuchte Basen. Eine derselben, welche rothe Salze bildet und vielleicht mit dem Chelerythrin identisch ist, kommt nur in der Wurzel vor, während die beiden anderen, die als scharfes und bitteres Alkaloid unterschieden werden, sowohl in der Wurzel wie im Kraut enthalten sind. Das scharfe Alkaloid ist unlöslich, das bittere löslich in Wasser. Das letztere giebt, wenn ein Tropfen seiner Lösung zu concentrirter Schwefelsäure gebracht wird, eine schön violette Färbung.

Fumariaceae.*)

Corydalin. Von WACKENRODER (1) 1826 in der sogen. *Radix aristolochiae cavae*, d. h. der Wurzel von *Corydalis tuberosa* DEC. (*C. cava* SCHWEIGG.) entdeckt, später auch aus der Wurzel von *C. fabacea* PERS. (2) gewonnen.

Das Corydalin wurde zuerst von DÖBEREINER (5) analysirt, der die Zusammensetzung $C_{34}H_{44}N_2O_{10\frac{1}{2}}$ berechnete. RUICKHOLDT (6) fand $C_{22\frac{1}{2}}H_{27}NO_9$, LUDWIG (6) nach einer Analyse des salzsauren Salzes, $C_{25}H_{30}NO_{10}$, MÜLLER (7) sowie LEUBE (8), $C_{33}H_{29}NO_7$, während sich aus der neuesten Untersuchung von WICKE (9) die Formel $C_{18}H_{19}NO_4$ ergab.

Darstellung (1, 3, 4, 9). Nach WICKE (9) werden die zerkleinerten Wurzeln mit

*) 1) WACKENRODER, KASTNER's Archiv 8, pag. 417. 2) Ders., KASTNER's Neues Arch. 2, pag. 427. 3) PESCHIER, Trommsd. N. Journ. 17, pag. 80. 4) WINCKLER, Pharm. Centralbl. 1832, pag. 301. 5) DÖBEREINER, Ann. 28, pag. 289. 6) RUICKHOLDT, Arch. Pharm. (2) 49, pag. 139. 7) MÜLLER, Viertelj. Pharm. 8, pag. 526. 8) LEUBE, Ebend. 9, pag. 524. 9) WICKE, Ann. 137, pag. 274. 10) HANNON, Journ. chim. méd. (3) 8, pag. 705. 11) PREUSS, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 414.

schwefelsäurehaltigem Wasser bei höchstens 50° extrahirt, die durch Absetzen geklärten dunkelgrünen Auszüge mit Bleiessig ausgefällt und das Filtrat durch Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit. Die saure, hellgrüne Flüssigkeit fällt man mit phosphorwolframsaurem Natrium, trocknet den Niederschlag mit kohlensaurem Calcium ein und zieht wiederholt mit Alkohol aus. Nach dem Abdestilliren des Alkohols krystallisirt aus dem dickflüssigen Rückstand das Corydalin in sternförmig gruppirten Prismen. Die letzten Mutterlaugen bedürfen einer nochmaligen Ausfällung mit Bleiessig u. s. w., um noch krystallisirtes Alkaloid zu liefern. Dasselbe wird schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol und jedesmaliges Auspressen von einer harzigen Verunreinigung befreit.

Eigenschaften (9). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus concentrirten Lösungen krystallisirt das Corydalin in farblosen, kurzen Prismen, aus verdünnten in feinen Nadeln. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Wasser fällt daraus das Alkaloid in mikroskopischen Nadeln. Das Corydalin schmilzt bei 130° zu einer braunrothen Flüssigkeit, die zu einer anfangs harzartig amorphen, später krystallinischen Masse erstarrt. Das trockene Alkaloid ist fast geschmacklos. Seine Lösungen schmecken bitter.

Reactionen (9). Durch Gerbsäure wird die alkoholische Lösung flockig gefällt. Der in den Salzlösungen durch Natronlauge erzeugte Niederschlag ist im Ueberschuss löslich. Rhodankalium, Jodkalium, Quecksilberchlorid geben weisse, pikrinsaures Natrium und chromsaures Kalium gelbe, in viel Wasser lösliche Niederschläge. Auch durch Gold- und Platinchlorid entstehen gelbe, krystallinische Fällungen. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit Corydalin eine farblose, mit Oxydationsmitteln sich gelb färbende Lösung. Concentrirte Salpetersäure löst mit goldgelber Farbe unter Zurücklassung einer braunrothen, harzartigen Masse.

Die Salze sind grossentheils gut krystallisirbar.

Salzsaures Corydalin (6, 9), $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt beim Verdampfen der salzsauren Lösung des Alkaloids in kleinen, weissen, schwer löslichen Nadeln. Ein wasserhaltiges, viel leichter lösliches Salz, $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl + 5H_2O$, wird in schönen, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, wenn man eine Lösung von Corydalin in Schwefelkohlenstoff mit salzsaurem Wasser schüttelt. Aus seiner heiss gesättigten Lösung krystallisirt es unverändert wieder heraus.

Salpetersaures C. (3). Leicht lösliche Prismen.

Schwefelsaure Salze (1). Das saure Salz, $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot SO_4H_2$ (9), bildet in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Das essigsaure C. (1, 9), krystallisirt in feinen Nadeln, das oxalsaure (9) in kurzen, dicken Prismen.

Das Platindoppelsalz (8, 9), $2(C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$, ist ein mikrokrystallinischer, gelber, das

Quecksiberdoppelsalz (4, 8), ein voluminöser, weisser Niederschlag.

Aethylcorydalin (9). Mit Aethyljodid verbindet sich das Corydalin zu dem

Aethylcorydalinjodid, $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot C_2H_5J$. Gelbe, wasserfreie Prismen, schwer in Wasser, leichter in Alkohol zu einer goldgelben Flüssigkeit sich lösend. Nur durch Silberoxyd zersetzbar und damit eine stark alkalische Lösung der freien Ammoniumbase liefernd.

Das Platindoppelsalz des Aethylcorydalins ist ein schmutzig gelber, amorpher Niederschlag.

Fumarin. 1829 von Peschier (3) im Kraut von *Fumaria officinalis* L. beobachtetes, trotz späterer Untersuchungen von Hannon (10) und Preuss (11) wenig bekanntes Alkaloid.

Darstellung (11). Der mit essigsäurehaltigem Wasser bereitete Auszug wird mit Bleiessig ausgefällt, das entbleite Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit metawolframsaurem Natrium gefällt. Den Niederschlag trocknet man mit Bleihydroxyd ein, kocht mit Alkohol aus, löst den Verdunstungsrückstand wieder in essigsäurehaltigem Wasser, fällt mit Bleiessig und darauf das entbleite und concentrirte Filtrat durch Kalilauge. Der getrocknete Niederschlag wird mit warmem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, die Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum eingetrocknet und dem Rückstand durch absoluten Alkohol das Alkaloid entzogen.

Eigenschaften. Unregelmässig sechsseitige, monokline Prismen, löslich in Alkohol,

Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig in Wasser, unlöslich in Aether, alkalisch reagirend, von bitterem Geschmack.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz bilden schwer lösliche Prismen, das essigsaure seideglänzende Nadelbüschel. Gold- und Platindoppelsalz krystallisiren in Octaëdern.

Sarraceniaceae.

Sarracenin. In der Wurzel der nordamerikanischen Pflanze *Sarracenia purpurea* L. fanden BJÖRKLUND und DRAGENDORFF (Russ. Zeitschr. Pharm. 2, pag. 317, 344, 369) eine flüssige, flüchtige, etwas coniinartig riechende Base.

ST. MARTIN (Zeitschr. Chem. 1866, pag. 442) will hingegen aus jener Wurzel ein festes, in Weingeist und Aether lösliches, bitter schmeckendes Alkaloid gewonnen haben, das er als Sarracenin bezeichnet.

Ranunculaceae.*)

Aconitum-Alkaloide. Von den in verschiedenen Aconitum-Arten enthaltenen Alkaloiden wurde zuerst das Aconitin 1833 von GEIGER und HESSE (1) im Kraut von *A. Napellus* L. entdeckt. Dasselbe wurde später auch in den Knollen dieser Pflanze aufgefunden. Es liegen ausserdem Angaben vor über sein Vorkommen in verschiedenen anderen *Aconitum*-Arten, wie *A. Stoerkianum* REICHENB., *A. variegatum* L.; *A. paniculatum* L., *A. Anthora* L., *A. Lycoctonum* L., doch ist die Identität der betreffenden Alkaloide nicht in allen Fällen zweifellos, nachdem einerseits die Eigenschaften des reinen »Aconitins« sehr verschieden gefunden und andrerseits ausser dem Aconitin mehrere notorisch davon verschiedene, aber sehr unvollständig untersuchte Aconitum-Alkaloide aus gewissen Aconitum-Arten isolirt wurden. Diese Unsicherheit erstreckt sich auch auf die für die arzeneiliche Verwendung im Handel unter dem Namen Aconitin vorkommenden Präparate. Die z. Th. sehr erhebliche Verschiedenheit ihrer physiologischen Wirkung scheint theils auf Beimengung von Spaltungsprodukten der ursprünglichen Alkaloide, theils auf die Anwesenheit verschiedener solcher ursprünglicher Alkaloide zurückgeführt

*) 1) GEIGER u. HESSE, Ann. 7, pag. 276. 2) HÜBSCHMANN, Viertelj. Pharm. 7, pag. 134. 3) Ders., Ebend. 14, pag. 101. 4) Ders., Ebend. 15, pag. 22. 5) T. u. H. SMITH, Pharm. J. Trans. (2) 5, pag. 317. 6) JELLET, Chem. news 9, pag. 216. 7) HÜBSCHMANN, N. Jahrb. Pharm. 30, pag. 12. 8) FLÜCKIGER, Arch. Pharm. (2) 141, pag. 196. 9) HUSEMANN, N. Jahrb. Pharm. 34, pag. 79. 10) DROUGHTON, Jahresber. f. Pharmacol. 1874, pag. 135. 11) v. WASOWICZ, Arch. Pharm. 211, pag. 175. 12) WRIGHT, Chem. soc. J. 1877, 1, pag. 143. 13) WRIGHT u. LUFF, Chem. soc. J. 33, pag. 151. 14) Dies., Ebend. 35, pag. 387. 15) WRIGHT u. MENKE, Ebend. 35, pag. 399. 16) PAUL u. KINGZETT, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 172. 17) v. PLANTA, Ann. 74, pag. 257. 18) DUQUESNEL, Ann. chim. phys. (4) 25, pag. 151. 19) WRIGHT, Analyst 1, pag. 150. 20) MORSON, Ann. 24, pag. 211. 21) HOTTOT u. LIÉGEOIS, Journ. de Pharm. (2) 44, pag. 130. 22) A. SCHNEIDER, Arch. Pharm. 219, pag. 327. 23) HELWIG, Zeitschr. anal. Chem. 1864, pag. 52. 24) ZINOFFSKY, Pharm. J. Trans. (3) 3, pag. 442. 25) Ders., Ebend. 4, pag. 616. 26) R. SCHNEIDER, Journ. pr. Ch. (2) 6, pag. 455. 27) GROVES, Pharm. J. Trans. (2) 8, pag. 121. 28) WRIGHT u. LUFF, Chem. soc. J. 33, pag. 318. 29) GROVES, Pharm. J. Trans. 1870, pag. 433. 30) BRANDES, Schweigg. Journ. 25, pag. 369. 31) LASSAIGNE u. FENEULLE, Ann. chim. phys. (2) 12, pag. 358. 32) FENEULLE, Journ. de Pharm. (2) 9, pag. 4. 33) HENRY, Ebend. 18, pag. 663. 34) COUERBE, Ann. chim. phys. (2) 52, pag. 359. 35) J. ERDMANN, Arch. Pharm. (2) 117, pag. 43. 36) MARQUIS, Russ. Zeitschr. Pharm. 16, pag. 449, 481, 513. 37) STUDER, Schweiz. Wochenschr. 1872, pag. 32. 38) SERCK, Dissertat. Dorpat. 1874. 39) DURAND, Amer. Journ. Pharm. 23, pag. 112. 40) PERRINS, Pharm. J. Trans. (2) 3, pag. 546. 41) MAHLA, Sillim. Amer. J. 86, pag. 57. 42) HALE, Pharm. J. Trans. (3) 4, pag. 105. 43) BURT, Ebend. 6, pag. 467. 44) VAN DER ESPT, Ebend. 3, pag. 604. 45) DOASSANS, Bull. soc. chim. 36, pag. 85. 46) HARTSEN, Chem. Centralbl. 1872, pag 523. 47) GROSS, N. Repert. Pharm. 23, pag. 53. 48) JOHANSON, Jahresber. f. Pharmac. 1878, pag. 142.

werden zu müssen, wie namentlich ein Theil des »englischen Aconitins« aus Aconitum-Arten mit eigenartigen Alkaloiden bereitet zu werden scheint.

Von dem Aconitin wurde zuerst das Napellin unterschieden, welches HÜBSCHMANN 1857 (2, 3) in verschiedenen *Aconitum*-Arten als Begleiter des Aconitins, sowie auch in käuflichem Aconitin auffand.

Im *A. Lycoctonum* L. fand HÜBSCHMANN 1866 statt des Aconitins zwei als Acolyctin und Lycoctonin bezeichnete Basen, von denen er später das erstere für wahrscheinlich identisch mit dem Napellin erklärte.

T. und H. SMITH erhielten 1864 aus der Wurzel von *A. Napellus* eine gut krystallisirbare, nicht giftige Base, die sie Aconellin nennen, aber für identisch mit dem Narcotin halten (5, 6).

Der Name Pseudaconitin wurde 1868 von HÜBSCHMANN (7) einer Base beigelegt, welche den wesentlichen Bestandtheil eines sogen. englischen Aconitins ausmachte. (Vergl. FLÜCKIGER (8), HUSEMANN) (9).

In *A. heterophyllum* WALLICH fand BROUGHTON (10) 1874 ein neues Alkaloid, das er Atisin nannte. (Vergl. v. WASOWICZ (11.)

Ausführliche neuere Untersuchungen von WRIGHT (12—15), bei welchen *Aconitum*-Knollen centnerweise zur Verarbeitung kamen, führten wesentlich zu den folgenden Resultaten:

1. Die Knollen von *A. Napellus* L. enthalten als wesentliches giftiges Princip das krystallinische Aconitin, $C_{33}H_{43}NO_{12}$, daneben anscheinend mitunter das amorphe, wenig wirksame Pikraconitin, $C_{31}H_{45}NO_{10}$. Andere amorphe Basen bilden sich erst bei den Darstellungsoperationen durch Zersetzung des Aconitins.

2. Die Knollen von *A. ferox* WALLICH enthalten als Hauptalkaloid Pseudaconitin, $C_{36}H_{49}NO_{12}$. Weniger wirksame, amorphe Basen scheinen erst bei der Darstellung des Pseudaconitins aus diesem zu entstehen.

3. Die japanische Aconitwurzel enthält ein eigenthümliches Alkaloid, das Japaconitin, $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$.

4. HÜBSCHMANN's »Acolyctin«, »Lycoctonin« und »Napellin« sind wesentlich identisch mit den Spaltungsprodukten Aconin und Pseudaconin.

5. Die im Handel vorkommenden Aconitine sind wesentlich Gemenge von Aconitin und Pseudaconitin mit den entprechenden Apobasen und den Spaltungsprodukten Aconin und Pseudaconin.

Aconitin, $C_{33}H_{43}NO_{12}$ (?). Das von GEIGER und HESSE (1) dargestellte Aconitin war ein ganz amorphes Pulver und jedenfalls keine reine, einheitliche Substanz. Im krystallisirten Zustande wurden das Aconitin und einige seiner Salze zuerst 1860 von GROVES (27) dargestellt.

Zusammensetzung. v. PLANTA berechnete nach seinen Analysen der damals nur im amorphen Zustande bekannten Base und einiger Salze die Formel $C_{30}H_{47}NO_7$ (17).

DUQUESNEL (18) fand die Zusammensetzung des krystallinischen Aconitins $= C_{27}H_{40}NO_{10}$.

WRIGHT (19) gelangte zur Formel $C_{33}H_{43}NO_{12}$.

Darstellung (1, 20, 21, 18, 12, 22). Bei der zersetzenden Einwirkung der Säuren und Alkalien auf das Aconitin muss die Verschiedenheit der früher erhaltenen Präparate grossentheils auf diejenige der Darstellungsmethoden zurückgeführt werden. Nach WRIGHT (12) ist nur die im Wesentlichen von DUQUESNEL (18) angegebene Methode empfehlenswerth. Die Knollen von *A. Napellus* werden mit weinsäurehaltigem starkem Alkohol erschöpft und von den Auszügen der Alkohol, schliesslich in sehr flachen Gefässen, vollständig abgedunstet. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, entfernt durch Filtriren und schliessliches Ausschütteln mit Petroleumäther das Harz und fügt kohlensaures Kalium in geringem Ueberschuss hinzu. Die ausgeschie-

dene unreine Base wird in Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt, das zurückbleibende Aconitin an Weinsäure gebunden, aus wässriger Lösung durch kohlensaures Natrium gefällt und nochmals in Aether gelöst. Es ist jetzt noch von amorphen Basen begleitet, von denen man es nur durch wiederholtes Umkrystallisiren seines bromwasserstoffsauren Salzes befreien kann. Aus diesem wird es endlich durch kohlensaures Natrium frei gemacht und aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther krystallisirt.

SCHNEIDER (22) erhielt aus den Knollen von *A. Napellus* 0,339 g krystallisirtes Aconitin.

Eigenschaften (18). Farblose, rhombische, häufig sechseckige Tafeln, mitunter auch kleine, vierseitige Prismen. Wasserfrei. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform, fast unlöslich in Wasser und in Petroleumäther. Aus seinen Salzen wird es als leichtes, weisses, wasserhaltiges Pulver gefällt, welches bei 100° ohne sonstige Veränderung wasserfrei wird. Geschmack stechend, schwach bitter. Reaction schwach alkalisch. Die schwefelsaure Lösung wirkt linksdrehend. Das Aconitin schmilzt nach DUQUESNEL über 140° und zersetzt sich darauf unter theilweiser Verflüchtigung. v. PLANTA hatte den Schmelzpunkt bei 80°, FLÜCKIGER (8) gegen 120° gefunden. WRIGHT u. LUFF (28) geben den Schmelzpunkt des reinen Aconitins zu 183—184° an. SCHNEIDER (22) bestimmte ihn an DUQUESNEL'schem und an selbstbereitetem, schön krystallisirtem Aconitin zu 180°.

Das Aconitin ist ein starkes Gift. Bei der toxikologischen Prüfung der bisherigen Handelssorten zeigten sich in der Intensität wie in der Art der physiologischen Wirkung grosse Verschiedenheiten.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, später in Braun übergehender, concentrirte Salpetersäure mit nur schwach gelblicher Farbe. Die Lösung in wässriger Phosphorsäure färbt sich bei vorsichtigem Verdampfen violett. (Aehnlich Digitalin und Delphinin.) Verdünnte Lösungen der Aconitinsalze werden durch Phosphormolybdänsäure hellgelb, flockig, durch Kaliumquecksilberjodid weiss, amorph, durch Gerbsäure weisslich, durch Jod-Jodkalium kermesbraun gefällt, während Gold- und Platinchlorid nur in concentrirterer Lösung gelbe Niederschläge verursachen. — Wird eine geringe Menge Aconitin in einem Tropfen concentrirter Zuckerlösung vertheilt, so entsteht auf Zusatz von Schwefelsäure eine rosenrothe Zone, deren Farbe ziemlich schnell in schmutzig Violett und Braun übergeht (26).

Nach der DRAGENDORFF'schen Abscheidungsmethode wird bei gerichtlichen Untersuchungen etwaiges Aconitin unter den durch Benzol aus alkalischer Lösung ausgeschüttelten Substanzen gefunden. Die Fällungs- und Färbungsreactionen des Aconitins sind zu wenig charakteristisch, um dieses mit Sicherheit erkennen zu lassen. HELWIG (23) benutzt für die Erkennung auch die Sublimation des Aconitins. Ausserdem sind physiologische Reactionen von Wichtigkeit.

Die Aufgabe einer quantitativen Bestimmung des Aconitins stellt sich eine von ZINOFFSKY angegebene Methode der Titrirung mit Kaliumquecksilberjodid (24). Derselbe hat nach dieser Methode die Alkaloidmenge in verschiedenen Theilen einiger *Aconitum*-Arten bestimmt (25).

Salze. Das Aconitin bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, von denen das salzsaure, das bromwasserstoffsaure, salpetersaure, schwefelsaure und aconitsaure krystallisirt oder doch krystallinisch erhalten wurden. Besonders leicht krystallisirt das salpetersaure Salz.

Zersetzungen. Wird Aconitin mit Wasser 24 Stunden lang auf 140° erhitzt oder mit weingeistiger Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, so spaltet es sich nach der Gleichung: $C_{33}H_{43}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{39}NO_{11}$, unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und eine neue Base, das Aconin (28). Diese Spaltung wird allmählich auch schon in der Kälte durch Alkalien, sowie durch verdünnte Mineralsäuren hervorgerufen. Bei letzteren besteht indess die Hauptreaction nicht in dieser Spaltung des Alkaloids, sondern in einer blossen Wasserentziehung und der Bildung von

Apoaconitin, $C_{33}H_{41}NO_{11}$. Ohne wesentliche Spaltung kann die Um-

wandlung des Aconitins in die letztere Base durch organische Säuren, am besten durch mehrstündiges Erhitzen mit fast gesättigter Weinsäurelösung auf 100°, bewirkt werden. In gleicher Weise wird durch Erhitzen mit Säuren das Aconin in Apoaconin, $C_{26}H_{37}NO_{10}$, übergeführt. — WRIGHT betrachtet nach diesen Zersetzungen das Aconitin als den Monobenzoësäureäther des Aconins und das Apoaconitin als Anhydrid des Aconitins. Die Formel des letzteren schreibt er: $C_{26}H_{35}NO_7(OH)_3 \cdot OCO \cdot C_6H_5$.

Apoaconitin, $C_{33}H_{41}NO_{11}$ (28). Wird Aconitin mit der 20fachen Menge 5 § tiger Schwefelsäure 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether von Benzoësäure befreit und mit kohlensaurem Natrium übersättigt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von Apoaconitin, während Aconin in Lösung bleibt. Ersteres wird durch Krystallisation aus Aether in wasserfreien, bei 185—186° schmelzenden Krystallen erhalten.

Das salpetersaure und das bromwasserstoffsaure Salz sind krystallisirbar. Letzteres enthält $2\frac{1}{2}H_2O$.

Acetylapoaconitin, $C_{33}H_{40}(C_2H_3O)NO_{11}$, entsteht beim Erhitzen von Aconitin mit Essigsäureanhydrid auf höchstens 100°. Es krystallisirt aus Aether, schmilzt bei 180—181° und bildet amorphe Salze.

Benzoylapoaconitin wurde in entsprechender Weise mittelst Benzoësäureanhydrid gewonnen.

Das Apoaconitin scheint in wechselnden Mengen in käuflichem Aconitin enthalten zu sein und in seiner physiologischen Wirkung dem Aconitin nicht nachzustehen.

Aconin, $C_{26}H_{39}NO_{11}$ (28). Aconitin wird durch alkoholische Natronlauge verseift, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, durch Ausschütteln mit Aether von Benzoësäure befreit, mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand dieses Auszugs wird in Chloroform aufgenommen, welches seinerseits beim Verdunsten das Aconin als einen fast ungefärbten, leicht zerreiblichen, aber sehr hygroskopischen Firniss hinterlässt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Aether. Bei ungefähr 130° schmelzend. Salze amorph. Das in gelben Flocken fällbare Golddoppelsalz wird schnell reducirt.

Das Aconin reducirt in der Hitze auch ammoniakalische Silberlösung, sowie, wenn auch langsam, die alkalische Kupferlösung.

Apoaconin, $C_{26}H_{37}NO_{10}$ (28). Das salzsaure Salz dieser Base blieb als amorphe leicht lösliche, durch Alkalien nicht fällbare Verbindung zurück, als das Produkt des Erhitzens von Aconitin mit Wasser auf 140° mit überschüssiger Salzsäure eingedampft wurde.

Pseudaconitin, $C_{36}H_{49}NO_{12}$ (?) Krystallisirbares Alkaloid aus den Knollen des auf dem Himalaya und in Nepal einheimischen *Aconitum ferox* WALLICH (den sogen. Bikh- oder Bish-Knollen). Hauptbestandtheil einiger namentlich früher im Handel vorkommender Sorten »englischen Aconitins.« Wesentlich identisch mit dem »Napellin« von WIGGERS, dem »Acraconitin« von LUDWIG, dem früheren »Nepalin« von FLÜCKIGER. Letzterer nannte es später nach HÜBSCHMANN's Vorgang »Pseudaconitin.« Von WRIGHT u. LUFF (13, 28) wurde die Base eingehender untersucht und ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}$ ausgedrückt.

Die Darstellung kann nach der beim Aconitin angegebenen Methode geschehen. Die letzte Reinigung geschieht durch Krystallisation des salpetersauren Salzes aus Wasser und der daraus abgeschiedenen freien Base aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther. Aus 1000 Thln. der Knollen erhielt GROVES (29) etwa 1,2 Thle. krystallisirtes, SCHNEIDER (22) 2,1 Thle. noch etwas unreines, amorphes Pseudaconitin.

Eigenschaften. Durchsichtige Nadeln oder körnige Krystalle, die bei 80—100° ihr Krystallwasser (1 Mol.) verlieren und bei 104—105° schmelzen. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether nach FLÜCKIGER (8) schwerer, nach WRIGHT (13) weit leichter löslich, als das Aconitin. Geschmack brennend, nicht bitter. Die giftige Wirkung übertrifft noch die des Aconitins. Beim Verdampfen mit Phosphorsäure giebt das Pseudaconitin keine Violettfärbung.

Die Salze sind im Allgemeinen nicht oder sehr schwer krystallisirbar. Gut krystallisirt nur das salpetersaure Salz, $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot NO_3H + 3H_2O$.

Das Golddoppelsalz, $C_{36}H_{49}NO_{12} \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet einen krystallinischen, aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Zersetzungen. Wird Pseudaconitin oder sein essigsaures Salz auf 130—140° erhitzt, so entstehen unter Wasserverlust verschiedene amorphe Basen. Durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf 100° wird das Alkaloid nach der Gleichung: $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{27}H_{41}NO_9$, Dimethylprotocatechusäure und Pseudaconin gespalten. Mineralsäuren bewirken selbst bei erheblicher Verdünnung partiell dieselbe Spaltung, doch besteht hier, ganz wie beim Aconitin, die Hauptreaction in der Abspaltung von 1 Mol. Wasser und Bildung der Apobase.

Apopseudaconitin, $C_{36}H_{47}NO_{11}$. Dem Pseudaconitin sehr ähnlich, nur in Alkohol und Aether etwas weniger leicht löslich. 1 Mol. Krystallwasser. Schmp. 102—103°. Das salpetersaure Salz krystallisirt gut. —

Acetylapopseudaconitin, $C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11}$, entsteht beim Erhitzen von Pseudaconitin mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf 100°. Es krystallisirt mit 1 Mol., H_2O. Sein salpetersaures Salz und das Golddoppelsalz sind krystallisirbar.

Benzoylapopseudaconitin ist der vorigen Verbindung ähnlich und enthält lufttrocken ebenfalls $1 H_2O$.

Pseudaconin, $C_{27}H_{41}NO_9$, wie Aconin zu gewinnen, bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als gelblicher, in Wasser ziemlich leicht löslicher, im Wasserbad schmelzender Firniss zurück. Es scheint allmählich zu krystallisiren, während seine Salze völlig amorph sind. Goldlösung wird durch Pseudaconin schon in der Kälte reducirt, ammoniakalische Silberlösung erst in der Hize, alkalische Kupferlösung selbst nicht bei längerem Kochen.

Apopseudaconin, $C_{27}H_{39}NO_8$, entsteht statt des Pseudaconins, wenn die Verseifung des Pseudaconitins durch alkoholische Natronlauge nicht bei 100°, sondern bei etwa 140° stattfindet. Es ist dem Pseudaconin sehr ähnlich.

Japaconitin, $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, (?) krystallisirbares, dem Aconitin ähnliches Alkaloid aus japanischen Aconitum-Knollen von nicht näher bekannter Abstammung. Von PAUL u. KINGZETT (16) zuerst dargestellt, von WRIGHT u. LUFF (14) untersucht.

Die Darstellung geschieht zweckmässig nach dem bei Aconitin angegebenen Verfahren. PAUL u. KINGZETT erhielten aus 1000 Thln. Knollen 1,8 Thle. grösstentheils krystallinisches Japaconitin, WRIGHT u. LUFF etwa 0,8 Thle. krystallisirtes und 0,17 Thle. amorphes Alkaloid.

Eigenschaften. Wasserfreie Krystalle, die bei 184—186° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Beim Verdampfen mit Phosphorsäure entsteht eine ähnliche Violettfärbung, wie beim Aconitin (22).

Salze. Das salzsaure, salpetersaure und bromwasserstoffsaure Salz sind gut krystallisirbar. Letzteres hat die Zusammensetzung, $C_{66}H_{88}N_2O_{21} \cdot 2HBr + 5H_2O$.

Das Golddoppelsalz ist, $C_{66}H_{88}N_2O_{21} \cdot 2HCl + 2AuCl_3$.

Zersetzungen. Das Japaconitin wird durch anhaltendes Kochen mit Weinsäurelösung nicht in eine Apobase übergeführt. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird es in Benzoesäure und eine neue Base, das Japaconin, $C_{26}H_{41}NO_{10}$ gespalten. WRIGHT u. LUFF geben für diesen Vorgang die Gleichung: $C_{66}H_{88}N_2O_{21} + 3H_2O = 2C_7H_6O_2 + 2C_{26}H_{41}NO_{10}$ und sind geneigt, das Japaconitin als, $\begin{matrix}(C_7H_5O)O \searrow \\ O \!=\end{matrix}(C_{26}H_{39}NO_7)O(C_{26}H_{39}NO_7)\begin{matrix}\nearrow O(C_7H_5O) \\ = O\end{matrix}$

d. h. als das Anhydrid einer Base, $C_{33}H_{47}NO_{12}$, zu betrachten, obgleich die Versuche zur Isolirung dieses nicht anhydrischen Alkaloids keinen Erfolg hatten (15).

Japaconin, $C_{26}H_{41}NO_{10}$, bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen als gelblicher, zerreiblicher Firniss zurück. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Aether, in jeder Beziehung dem Aconin ähnlich. Wird Japaconitin oder Japaconin längere Zeit mit Benzoesäureanhydrid auf 100° erhitzt, so entsteht in jedem Falle Tetrabenzoyl-Japaconin, eine Base, welche in Wasser unlösliche, in Aether leicht lösliche, amorphe Flocken bildet. Ihre Salze sind nicht krystallisirbar; nur das sehr schwer lösliche salpetersaure Salz ist undeutlich mikrokrystallinisch.

Pikroaconitin, $C_{31}H_{45}NO_{10}$ (?) Amorphe Base, welche WRIGHT (12, 28) nur ein einziges Mal bei der Verarbeitung von 100 Kilo angeblich nur von *Aconitum Napellus* stammender Knollen

neben Aconitin erhielt und von welcher er, trotzdem gerade bei dieser Verarbeitung salzsäurehaltiger Alkohol zum Extrahiren benutzt wurde, die Praeëxistenz in den Knollen annimmt. Amorphes, sehr bitteres, kaum giftiges Pulver.

Die Salze sind krystallisirbar. Das salzsaure Salz enthält $1\frac{1}{2}H_2O$.

Delphinium-Alkaloide. In den Samen von *Delphinium Staphisagria* L., den sogenannten Stephanskörnern, wurde 1819 fast gleichzeitig von BRANDES (30) und von LASSAIGNE u. FENEULLE (31), das Delphinin entdeckt. HENRY (33), COUERBE (34), ERDMANN (35), untersuchten dasselbe genauer. COUERBE (34), unterschied zuerst das in Aether unlösliche Staphisagrin als ein im rohen Delphinin enthaltenes zweites Alkaloid. Eine neuere Untersuchung von MARQUIS (36), welcher das Delphinin zuerst im krystallisirten Zustande darstellte, ergab, dass in den Stephanskörnern ausser Delphinin und Staphisagrin noch zwei weitere Alkaloide: Delphisin und Delphinoidin enthalten sind.

Delphinin. Das unreine Delphinin wurde schon 1833 von HENRY (33) und von COUERBE (34) analysirt und von Ersterem nach der Formel $C_{26}H_{38}NO_{2\frac{1}{2}}$, von Letzterem nach der Formel $C_{27}H_{38}N_2O_2$, zusammengesetzt gefunden. ERDMANN (35) fand $C_{24}H_{35}NO_2$. MARQUIS (36) gelangte für das reine, krystallisirte Delphinin zur Formel $C_{22}H_{35}NO_6$.

Darstellung. Ueber ältere Methoden vergl. (30—35, 37). Nach MARQUIS wird der gemahlene Samen mit weinsäurehaltigem 90 $\frac{0}{0}$ tigem Alkohol erschöpft, von dem Auszug der Alkohol im Vacuum abdestillirt, der von einer für sich zu verarbeitenden grünen Oelschicht getrennte Rückstand noch durch Ausschütteln mit Petroleumäther gereinigt, dann mit doppeltkohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten krystallisirtes Delphinin hinterlässt.

Aus 2,5 Kilo Samen erhielt MARQUIS im Maximum 18,1 Grm. in Aether löslicher Alkaloide (neben 10,59 Grm. Roh-Staphisagrin).

Eigenschaften. Krystalle des rhombischen Systems, bei 20° erst in 50000 Thln. Wasser, in 20,8 Thln. 98 $\frac{0}{0}$ tigem Alkohol, in 11,1 Thln. Aether und in 15,8 Thln. Chloroform löslich. Geschmack sehr bitter, nachträglich scharf. Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch. Sie ist optisch inactiv. Bei 120° erleidet das Delphinin, ohne zu schmelzen, bereits eine Zersetzung. Es giebt keine besonders auffallende Farbenreactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit bräunlicher, später etwas röthlicher oder violetter Farbe.

Von den Salzen schien das salzsaure, $3(C_{22}H_{35}NO_6)2HCl$, das salpetersaure, $3(C_{22}H_{35}NO_6)2NO_3H$, das schwefelsaure, $3(C_{22}H_{35}NO_6)SO_4H_2$ zu sein. Die Analyse des Golddoppelsalzes und der Quecksilberjodidverbindung führte zu den Formeln $C_{22}H_{35}NO_6 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ und $C_{22}H_{35}NO_6 \cdot HJ \cdot HgJ_2$.

Staphisagrin. Als Staphisagrin (oder Staphisaïn) bezeichnete zuerst COUERBE (34) ein Alkaloid, welches bei der Behandlung des rohen Delphinins mit Aether ungelöst bleibt. COUERBE beschreibt es als ein gelbliches, amorphes, in Wasser und Aether fast unlösliches Pulver von sehr scharfem Geschmack, welches erst bei 200° zu schmelzen beginnt und ungefähr der Formel $C_{16}H_{23}NO_2$ entspricht. Vergl. (37, 38). MARQUIS (36) hält das COUERBE'sche Staphisagrin für ein Gemenge und bezeichnet seinerseits mit diesem Namen ein Alkaloid von der Zusammensetzung, $C_{22}H_{33}NO_5$, welches bei seiner Methode der Delphiningewinnung aus der Flüssigkeit, welcher durch Ausschütteln mit Aether das Delphinin entzogen wurde, mittelst Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Dasselbe ist ein amorphes, schon nahe über 90° schmelzendes Pulver von dem Geschmack des Delphinins, in 200 Thln. Wasser, in 855 Thln. Aether, in Alkohol und Chloroform in allen Verhältnissen löslich. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Sie ist optisch inactiv. Durch Schwefelsäure und Bromwasser wird das Alkaloid nur vorübergehend schwach röthlich, durch Salpetersäure roth bis braun gefärbt.

Golddoppelsalz: $C_{22}H_{33}NO_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Delphisin. Dieses Alkaloid erhielt MARQUIS (36) einmal bei der Verarbeitung ganz frischer Samen von *Delphinium Staphisagria* aus den ätherischen Mutterlaugen des Delphinins. Es krystallisirte in Warzen und zeigte dieselben Farbenreactionen, wie das Delphinoïdin. Der Stickstoffgehalt war viel grösser als bei diesem ($C_{27}H_{46}N_2O_4$?).

Delphinoïdin. Wird die nicht mehr krystallisirbare ätherische Mutterlauge des Delphinins verdunstet, der Rückstand in weinsäurehaltigem Wasser gelöst, mit doppeltkohlensaurem Natrium schwach übersättigt, wieder mit Aether behandelt, der Verdunstungsrückstand in wenig Chloroform gelöst und mit 5 bis 6 mal soviel Aether versetzt, so wird noch etwas Staphisagrin ausgeschieden, worauf beim Verdunsten des Filtrats das Delphinoïdin zurückbleibt. MARQUIS (36). Es ist amorph, farblos, löslich in 6475 Thln. Wasser, in 3 Thln. absolutem Aether, äusserst leicht in Alkohol und Chloroform. Optisch inactiv. Schmp. 110—120° Zusammensetzung, $C_{42}H_{68}N_2O_7$?. Diesem Alkaloid kommen diejenigen Farbenreactionen zu, welche früher als für das Delphinin charakteristisch betrachtet wurden: Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelbrauner, dann rothbrauner Farbe. Durch Schwefelsäure und Zucker wird es braun und darauf grün, durch Schwefelsäure und Bromwasser prachtvoll violett gefärbt.

Die Salze sollen nach Sättigungsversuchen den Formeln $C_{42}H_{68}N_2O_7\cdot 2HCl$, $C_{42}H_{68}N_2O_7\cdot SO_4H_2$, u. s. w. entsprechen.

Das Golddoppelsalz ist, $C_{42}H_{68}N_2O_7\cdot 2HCl\cdot 2AuCl_3$.

Das Platindoppelsalz ist, wie das des Delphinins, sehr leicht löslich in Wasser und leicht zersetzlich.

Hydrastin. Alkaloid aus der Wurzel der in Nordamerika einheimischen *Hydrastis canadensis* L. *(Yellow-root.)* Anscheinend schon 1851 von DURAND (39) beobachtet, zuerst 1862 von PERRINS (40), später von MAHLA (41) untersucht. Es wird in der genannten Wurzel von Berberin und von einem dritten Alkaloid (42, 43) begleitet.

Seine Zusammensetzung drückt MAHLA (41) durch die Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ aus.

Darstellung. Der alkoholische Auszug der Wurzel oder ihres wässrigen Extracts wird nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzt, so dass das betreffende Salz des Berberins möglichst vollständig herauskrystallisirt. Die stark verdünnte Mutterlauge desselben versetzt man so lange mit Ammoniak, bis ein beim Umrühren bleibender Niederschlag eines dunkeln Harzes entsteht. Das Filtrat giebt beim Neutralisiren mit Ammoniak einen rehbraunen Niederschlag von Hydrastin, der in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften. Glänzende, farblose, vierseitige Prismen, die beim Trocknen undurchsichtig werden. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. In trocknem Zustande ist das Hydrastin geschmacklos. Die Salzlösungen schmecken bitter und scharf. Nicht giftig. Schmp. 135°. Bei stärkerem Erhitzen tritt unter Verbreitung eines phenolartigen Geruchs Zersetzung ein.

Reactionen. Concentrirte Salpetersäure färbt gelbbraun, concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die durch chromsaures Kalium in Roth bis Braun verwandelt wird. In den Lösungen der Salze erzeugt Chlorwasser eine blaue Fluorescenz. Durch Ammoniak wird das Hydrastin aus seinen Salzlösungen als anfangs amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt. Ferrocyankalium und Jodkalium fällen die Salzlösungen weiss, chromsaures Kalium gelb, Goldchlorid rothgelb.

Salze. Salzsaures Hydrastin, $C_{22}H_{23}NO_6\cdot HCl$. Leichtlösliche, gummiartige Masse, deren Lösung fluorescirt.

Das Platindoppelsalz ist ein rothgelber, wasserfreier Niederschlag. —

Unreines, namentlich viel Berberin enthaltendes Hydrastin wird in Nordamerika als Heilmittel angewandt (44).

Die *zweite Hydrastis-Base*, welche neben Hydrastin und Berberin in der Wurzel von *H. canadensis* enthalten ist, wird, nachdem das Hydrastin, wie oben angegeben, durch Neutralisiren mit Ammoniak ausgeschieden wurde, aus dem Filtrat durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak gefällt. Sie ist dem Berberin ähnlich, aber dunkler gefärbt und in warmem Wasser leichter löslich. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. In kalter Salpetersäure löst sich das Alkaloid weniger leicht, als das Berberin. Die Lösung wird beim Erwärmen roth.

Das salzsaure Salz krystallisirt erst aus fast erkalteter Lösung; das schwefelsaure bildet büschelförmig vereinigte Nadeln.

Thalictrin nennt DOASSANS (45) ein aus der Wurzel von *Thalictrum macrocarpum* gewonnenes

Alkaloid. Dasselbe bildet strahlige Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Seine physiologische Wirkung kommt derjenigen des Aconitins nahe. Die Salze krystallisiren gut.

Isopyrin und *Pseudoisopyrin* hat HARTSEN (46) zwei aus der Wurzel von *Isopyrum thalictroïdes* angeblich isolirte Alkaloide genannt.

Coptin (47). Die goldgelbe Wurzel von *Coptis trifolia* SALISB. (*Helleborus trifolius* L.) enthält neben Berberin eine als Coptin bezeichnete farblose Base, die sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert löst und beim Erhitzen damit eine purpurrothe Färbung giebt.

Aus Calta palustris L. soll nach JOHANSON (48) zur Blüthezeit ein flüchtiges Alkaloid erhalten werden, das in manchen seiner Reactionen mit dem Nicotin übereinstimmt.

Menispermeae.

In den Schalen der Kokkelskörner (Samen von *Menispermum Cocculus* L.), in deren Kern der giftige Bitterstoff Pikrotoxin enthalten ist, befinden sich zwei anscheinend nicht giftige Alkaloide, welche von PELLETIER u. COURBE (Ann. chim. phys. 54, pag. 196 und Annal. 10, pag. 198) 1834 darin entdeckt und als Menispermin und Paramenispermin bezeichnet wurden.

Menispermin, $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?).

Darstellung. Die mit der Schale zerkleinerten Kokkelskörner werden mit siedendem 36 % tigem Weingeist ausgezogen. Dem Destillationsrückstand des Auszugs entzieht man durch siedendes Wasser das Pikrotoxin, dann durch schwefelsäurehaltiges Wasser die Alkaloide. Letztere werden durch Ammoniak gefällt, in sehr verdünnter Essigsäure gelöst und nochmals gefällt. Dem getrockneten Niederschlag entzieht man durch etwas kalten Weingeist eine gelbe, harzige Substanz und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher das Menispermin löst und das Paramenispermin als schlammige Masse zurücklässt. Die einzelnen Alkaloide werden schliesslich aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Eigenschaften. Das Menispermin bildet farblose, durchscheinende, vierseitige, zugespitzte Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und warmem Weingeist, geschmacklos, bei 120° schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend. Die weingeistige Lösung reagirt alkalisch. Das Menispermin wird durch warme, concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt.

Sein schwefelsaures Salz bildet Nadeln, die bei 165° schmelzen.

Paramenispermin. Strahlig krystallinische Masse, oder vierseitige Prismen mit rhombischer Basis. Schmp. 250°. Nahe über dieser Temperatur sublimirt das Paramenispermin unzersetzt. Unlöslich in Wasser, nur spurweise löslich in Aether, leicht in Alkohol. Verdünnte Säuren lösen das Alkaloid, indess konnten weder Salze erhalten, noch völlige Neutralisation erreicht werden.

Siedende verdünnte Säuren erzeugen mehrere Zersetzungsprodukte. Die Zusammensetzung des Paramenispermins soll dieselbe sein, wie die des Menispermins.

Berberideae.*)

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$. Das Berberin gehört zu den wenigen Alkaloiden, welche sich in Pflanzen der verschiedensten Familien vorfinden und kann in

*) 1) HÜTTENSCHMIDT, Magaz. Pharm. 7, pag. 287. 2) CHEVALLIER u. PELLETAN, Ann. chim. phys. 34, pag. 200. 3) BUCHNER, Repert. Pharm. 52, pag. 1; 56, pag. 177. 4) PERRINS, Chem. soc. J. 15, pag. 339. Ann. Supplem. 2, pag. 171. 5) GASTELL, N. Repert. Pharm. 14, pag. 211. 6) PRESCOTT, Pharm. J. Trans. (3) 10, pag. 125. 7) BÖDEKER, Ann. 66, pag. 384; 69, pag. 40. 8) STENHOUSE, Chem. soc. J. (2) 5, pag. 187. 9) Ders., Ann. 95, pag. 108. 10) Ders., Ann. 105, pag. 360. 11) MAHLA, Sillim. Amer. J. 83, pag. 43. 12) F. MAYER, Amer. J. Pharm. 35, pag. 97. 13) GROSS, N. Repert. Pharm. 23, pag. 53. 14) NEPPACH, Amer. J. Pharm. (4) 50, pag. 373. 15) JAGI, Arch. Pharm. 213, pag. 337. 16) FLEITMANN, Ann. 59, pag. 160. 17) KEMP, Chem. Gaz. 1847, pag. 209. 18) HENRY, Bull de l'acad. roy. de Belgique (2) 7, No. 8. Ann. 115, pag. 132. 19) STAS, Institut 1859, pag. 402. 20) PERRINS, Ann. 83, pag. 276. 21) HLASIWETZ u. v. GILM, Ann., Supplem. 2, pag. 291. 22) WEIDEL, Ber. 1879, pag. 410. 23) BUCHNER, Ann. 24, pag. 228. 24) MERRIL, Amer. J. Pharm. 1862,

dieser Beziehung als das verbreitetste von allen bezeichnet werden. Es wurde zuerst 1824 von HÜTTENSCHMIDT (1) aus der von *Geoffroya inermis* Sw. *(Leguminosae)* stammenden *Cortex Geoffroyae jamaicensis* isolirt und Jamaicin genannt. CHEVALLIER und PELLETAN (2) stellten es 1826 unter dem Namen Xanthopikrit aus der Rinde des auf den Antillen einheimischen Herkulesbaumes *Xanthoxylum clava Herculis* L. *(Xanthoxyleae)* dar. Aus *Berberis vulgaris* L. wurde es 1835 von BUCHNER (3) gewonnen. PERRINS (4) zeigte 1862, dass der Xanthopikrit, GASTELL (5) 1866, dass auch das Jamaicin identisch ist mit dem aus *Berberis* gewonnenen Berberin. Das Berberin ist ferner aufgefunden (vergl. auch PRESCOTT 6) in der Columbowurzel (7) (von *Cocculus palmatus* DEC. — *Menispermeae)* in dem ceylonischen Columboholz (8) (von *Coscinium fenestratum* COLEBR. — *Menispermae,)* in der Rinde von *Coelocline polycarpa* A. DEC. *(Anonaceae)* (9, 10), den Wurzeln von *Xanthorrhiza apiifolia* HERIT. (4), *Hydrastis canadensis* L. (11), *Coptis Teeta* WALL (4) und *Coptis trifolia* SALISB. (13) *(Ranunculaceae)*, in *Podophyllum peltatum* L. (12), *Leontice thalictroides* L. und *Jeffersonia diphylla* BART *(Berberideae)* (12), in ausländischen *Berberis*-Arten, wie *B. nervosa* PURSH (14), in *Evodia glauca* ST. HIL. *(Diosmeae)* (15), endlich in verschiedenen Pflanzentheilen unbekannten Ursprungs, wie in einem gelben, indischen Farbholz, der Rinde des Pachuelobaums von Bogota, der St. Johanniswurzel von *Rio grande* (4).

In einigen der genannten Pflanzen, wie in *Berberis*, *Hydrastis* und *Coptis trifolia*, wird das Berberin von anderen Alkaloiden begleitet. In *Berberis vulgaris* vertheilt es sich auf die verschiedensten Pflanzentheile, ist in Wurzel, Rinde, Blättern, Blüthen und den unreifen Beeren enthalten. In der *Berberis*- und der Columbowurzel findet es sich angehäuft in den goldgelben Verdickungsschichten der Zellen und Gefässe und gibt sich unterm Mikroskop durch die Bildung von Krystallen zu erkennen, wenn ein dünner Schnitt mit etwas Weingeist und dann mit Salpetersäure befeuchtet wird.

Zusammensetzung. Die erste Analyse des reinen Berberins wurde von FLEITMANN (16) ausgeführt und ergab für das wasserfreie Alkaloid die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}NO_{4\frac{1}{2}}$. BÖDEKER (7) gelangte zu der gleichen Formel. KEMP (17) entnahm der Analyse des Platindoppelsalzes die Zusammensetzung $C_{21}H_{17}NO_{3\frac{1}{2}}$. HENRY (18) stellte die Formel $C_{21}H_{19}NO_5$ auf, während STAS (19) nach HENRY's Analysen $C_{22}H_{19}NO_5$ für wahrscheinlicher hielt. PERRINS, der anfangs die FLEITMANN'sche Formel bestätigt gefunden hatte, (20), ersetzte sie nach späteren Analysen durch $C_{20}H_{17}NO_4$ (4), für die letztere Formel sprach sich auch HLASIWETZ aus (21). Sie ist jetzt allgemein angenommen und findet auch in der neusten Analyse von WEIDEL (22) eine Bestätigung. Das krystallisirte Berberin enthält Krystallwasser, und zwar anscheinend 5 Mol.

Darstellung. Aus Berberis-Wurzel: (23, 16, 24, 25). Aus dem Holz von *Coscinium fenestratum:* (20, 8). Aus der Columbowurzel: (7). Aus der Wurzel von *Hydrastis canadensis:* (24, 4). Die letztere Wurzel, welche etwa 4 ∯ Berberin enthält, scheint das geeignetste Material für die Gewinnung des Berberins zu sein. Man zieht das wässrige Extrakt derselben mit Weingeist aus, destillirt von diesem Auszug die Hauptmenge des Alkohols ab und versetzt den Rückstand mit Salpetersäure. Es krystallisirt salpetersaures Berberin heraus, während das Hydrastinsalz in Lösung bleibt (4), für die schliessliche Reinigung des Berberins empfiehlt FLEITMANN (16)

pag. 503. 25) LLOYD, Pharm. J. Trans. (3) 10, pag. 125. 26) KLUNGE, Jahresber. Pharmacol. 1876, pag. 360. 27) JÖRGENSEN, Journ. pr. Ch. (2) 3, pag. 328. 28) PARSONS, Jahresb. f. Pharmacol. 1879, pag. 492. 29) DOTT, Pharm. J. Trans. (3) 9, pag. 176. 30) HINTERBERGER, Ann. 82, pag. 314. 31) KOHL u. SWOBODA, Ann. 83, pag. 340. 32) STENHOUSE, Ann. 129, pag. 15. 33) HLASIWETZ, Ann. 115, pag. 45. 34) KLETZINSKY, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 120. 35) FÜRTH, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 416. 36) POLEX, Arch. Pharm. 45, pag. 271. 37) WITTSTEIN, Repert. Pharm. 86, pag. 258. 38) WACKER, Viertelj. Pharm. 10, pag. 177.

die Lösung des schwefelsauren (resp. salpetersauren oder salzsauren) Berberins mit überschüssigem Barytwasser zu versetzen, Kohlensäure einzuleiten, zur Trockne zu verdampfen, aus dem Rückstand das Berberin durch heissen Alkohol auszuziehen, durch Aether zu fällen und aus siedendem Wasser umzukrystallisiren.

Eigenschaften. Feine, glänzende, gelbe Nadeln oder krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 500 Thln. Wasser oder in 250 Thln. Alkohol, bei Siedhitze in beiden Lösungsmitteln sehr viel reichlicher löslich, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Thierkohle entzieht es der wässrigen Lösung, giebt es aber an Alkohol wieder ab. Bei 100—110° entweicht das Krystallwasser (nach FLEITMANN 19, 26 $\frac{1}{2}$). Bei 120° schmilzt das Berberin zu einer braunrothen, harzartigen Masse. Optisch inactiv.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit schmutzig olivengrüner, später heller werdender, concentrirte Salpetersäure mit dunkelbraunrother Farbe. Stark schwefelsaure oder salzsaure Berberin-Lösung wird durch Chlorwasser blutroth gefärbt (26). In den Lösungen der Berberinsalze erzeugt Pikrinsäure einen allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag, Phosphormolybdänsäure eine schmutzig gelbe, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Fällung, gelbes Blutlaugensalz einen grünlich-braunen, krystallinischen Niederschlag. Platin, Gold- und Quecksilberchlorid, sowie dichromsaures Kalium fällen gelb.

Salze. Das Berberin reagirt nicht alkalisch. Mit den Oxyden der meisten Schwermetalle bildet es unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen (23). Dass es trotzdem als eine Base zu betrachten sei, und mit Säuren Salze bilde, wurde zuerst 1836 von KEMP nachgewiesen (17). Die Salze sind grossentheils gut krystallisirbar und von neutraler Reaction, schmecken bitter und besitzen eine oft sehr intensive gelbe Farbe. Sie sind meistens bei Gegenwart überschüssiger Säure oder in Salzlösungen viel weniger löslich als in reinem Wasser, sodass sie vielfach durch Fällung mit der betreffenden Säure dargestellt werden können.

Salzsaures Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$ (16, 7, 29). Seideglänzende, goldgelbe Nadeln oder hellgelbes, krystallinisches Pulver, in der Kälte schwer löslich in Wasser und Weingeist, bei Siedhitze leicht löslich.

Bromwasserstoffsaures B., $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ (18, 4.) Krystallinischer, in heissem Wasser und Weingeist leicht löslicher Niederschlag, unlöslich in Bromkaliumlösung.

Jodwasserstoffsaures B., $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HJ$ (18, 4). Röthlich gelbe Nadeln, bei gewöhnlicher Temperatur erst in mehr als 2000 Thln. Wasser löslich, fast garnicht in Alkohol.

Berberintrijodid, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HJ_3$ (4, 27), entsteht durch Fällung von salzsaurem Berberin mit Jod-Jodkaliumlösung. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in langen, rothbraunen, diamantglänzenden Nadeln.

Salpetersaures B., $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot NO_3H$ (18, 4). Hellgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure.

Pikrinsaures B., $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$ (18). Goldgelbe Blättchen, selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich.

Doppelsalze. Salzsaures Berberin-Platinchlorid, $2(C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$ (18, 4, 16, 7), wird aus der heissen Lösung des salzsauren Salzes in kleinen Nadeln gefällt. Das Golddoppelsalz. $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (18, 4), ist ein braungelber, amorpher Niederschlag, aus heissem Weingeist in braunen Nadeln krystallisirend. Das Quecksilberdoppelsalz, $2(C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl)HgCl_2$ (30), krystallisirt aus den heiss gemischten weingeistigen Lösungen von Quecksilberchlorid und salzsaurem Berberin in lebhaft gelben, seideglänzenden Nadeln, die sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in das Salz $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HClHgCl_2$ verwandeln.

Das Doppelsalz, $2(C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl)Hg(CN)_2$ (31), krystallisirt aus den heiss gemischten Lösungen von Quecksilbercyanid und salzsaurem Berberin.

Zersetzungen. Bei 160—200° zersetzt sich das Berberin unter Bildung ge-

ringer Mengen eines öligen Destillats. Bei der Destillation mit Kalkmilch oder Bleihydroxyd soll Chinolin entstehen (7). Durch mehrtägiges Erhitzen mit Wasser auf 200° wird das Berberin zersetzt. Die dunkelbraune Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten eine grüne, metallglänzende Masse, die in Alkalien mit grüner, in Säuren mit rother Farbe löslich ist.

Durch Chlor wird salzsaures Berberin in fester oder gelöster Form blutroth gefärbt (3, 18). Auch Brom giebt in wässriger Lösung eine rothe Flüssigkeit, aus der sich bromwasserstoffsaures Salz abscheidet, worauf Ammoniak einen schwarzen, harzartigen Körper fällt (18). Bei der Destillation von Berberin mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium soll Propylamin und eine stickstofffreie, stark gelb färbende Substanz entstehen (34). Gelbes Schwefelammonium fällt aus wässrigen Berberinsalzlösungen einen braunrothen, schwefelhaltigen Niederschlag, der sich in viel Wasser löst (16). —

Weingeistige Kalilösung wirkt nicht auf Berberin. Schmilzt man letzteres mit Kaliumhydroxyd, so entwickelt sich neben Wasserstoff ein nach Chinolin riechender Dampf und in der Schmelze bleiben zwei Säuren, von denen die eine $C_8H_8O_4+H_2O$ der Protocatechusäure homolog ist, in farblosen Nadeln krystallisirt und sich mit Eisenchlorid blaugrün färbt, die andere irisirende Blättchen bildet, mit Eisenchlorid eine violette Färbung giebt und anscheinend die Zusammensetzung $C_9H_8O_5+H_2O$ besitzt (21). Durch Oxydation des Berberins mit concentrirter Salpetersäure erhielt WEIDEL (22) die als Berberonsäure bezeichnete Pyridintricarbonsäure (35). Durch Erhitzen von Berberin mit weingeistigem Aethyljodid im Wasserbad glaubt HENRY (18) jodwasserstoffsaures Aethylberberin gewonnenen zu haben, während PERRINS (4) und JÖRGENSEN (27) nur Berberinsalz erhielten. Nascirender Wasserstoff verwandelt das Berberin in eine um vier Wasserstoffatome reichere Base, das Hydroberberin.

Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$ (21). 6 Thle. Berberin werden mit Zink, etwas Platinblech und einer Mischung aus 10 Thln. Schwefelsäure, 100 Thln. Wasser und 20 Thln. Eisessig 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der hell weingelben Lösung fällt man durch gesättigte Kochsalzlösung das darin sehr schwer lösliche salzsaure Hydroberberin und zerlegt dieses in weingeistiger Lösung durch Ammoniak.

Das Hydroberberin krystallisirt aus Alkohol in farblosen oder gelblichen monoklinen Prismen, die sich an der Luft dunkler färben. Durch Salpetersäure oder Bromwasser wird es in Berberin zurückverwandelt.

Seine Salze sind meistens gut krystallisirbar. Alkalien fällen daraus die Base in weissen, käsigen, beim Erwärmen zusammenballenden Flocken.

Salzsaures Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4HCl$, ziemlich schwer lösliche Blättchen. Das Platindoppelsalz $2(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$ ist ein körnig krystallinischer Niederschlag.

Jodwasserstoffsaures H., $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HJ$, wird aus der Lösung des schwefelsauren Salzes durch Jodkalium krystallinisch gefällt.

Oxyacanthin (Vinetin). Dieses Alkaloid begleitet das Berberin in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* L., in welcher es 1836 von POLEX (36) entdeckt wurde, sowie in der Rinde einer nicht bestimmten mexikanischen *Berberis*-Art (37). Es wurde später noch von WACKER (38) untersucht.

Letzterer stellte die jetzt durch $C_{16}H_{22}NO_{5\frac{1}{2}}$ wiederzugebende Formel auf und schlug anstatt des Namens »Oxyacanthin«, der auch einem Bitterstoff aus *Crataegus oxyacantha* beigelegt ist, die Bezeichnung »Vinetin« vor.

Darstellung. Die Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist nach Zusatz von etwas Wasser abdestillirt und die vom ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht. Nachdem das Berberin möglichst vollständig herauskrystallisirt ist, fällt man die mit Wasser verdünnte Mutterlauge durch Soda, zieht den harzigen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure aus, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, löst das gefällte und getrocknete

Alkaloid in Aether und reinigt es schliesslich durch wiederholte Krystallisation seines salzsauren Salzes und Fällen desselben mit Ammoniak.

Eigenschaften. Weisses, amorphes Pulver, welches sich in Berührung mit wenig Aether oder Alkohol allmählich in kleine Nadeln verwandelt. Im Sonnenlicht wird es gelb. Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in 30 Thln. kaltem, in gleichen Theilen siedendem 90 § tigem Weingeist, in 125 Thln. kaltem, in 4 Thln. siedendem Aether, leicht löslich in Chloroform, fetten und ätherischen Oelen. Schmp. 139°. Reaction alkalisch. Geschmack rein bitter.

Reactionen. Das Oxyacanthin reducirt Jodsäure. Jodkalium, Quecksilberchlorid, Rhodankalium, Blutlaugensalz fällen seine Salzlösungen weiss, rothes Blutlaugensalz schwefelgelb, Pikrinsäure citronengelb. Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien fällen die farblose Base, welche sich in sehr überschüssigem Ammoniak, leichter in Alkalien, aber nicht in deren kohlensauren Salzen wieder auflöst.

Die Salze sind gut krystallisirbar.

Salzsaures Oxyacanthin, ($2H_2O$) (38). Leicht lösliche Warzen oder büschelförmig vereinigte Nadeln. Aus seiner Lösung werden durch Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid Doppelsalze gefällt. Das schwefelsaure Salz gleicht dem salzsauren, das salpetersaure und das oxalsaure Salz bilden schwerer lösliche Nadeln, das essigsaure krystallisirt nicht.

Polygaleae.*)

Ratanhin. In dem amerikanischen Ratanhia-Extrakt (dem wässrigen Extrakt aus den frischen Wurzeln von *Krameria triandra* R. et. P.) glaubte WITTSTEIN (1) das Vorkommen von Tyrosin beobachtet zu haben. STÄDELER (2) fand 1860, dass jenes Extrakt nicht Tyrosin, sondern einen dem Tyrosin sehr ähnlichen, stickstoffärmeren Körper enthalte. Derselbe wurde zuerst 1862 von RUGE (3) näher untersucht, für ein Homologes des Tyrosins erklärt und als Ratanhin bezeichnet. GINTL (4) erkannte die Identität des Ratanhins mit dem Angelin, welches PECKOLT (5) als Hauptbestandtheil des zwischen Rinde und Holz von *Ferreira spectabilis* abgesonderten Harzes (in Brasilien »*Resina d'angelim pedra*« genannt) kennen gelehrt hatte.

Die von RUGE (3) ermittelte Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_3$ wurde von GINTL (6) und von KREITMAIR (7) bestätigt.

Darstellung. Aus Ferreira-Harz: Das Harz wird mit Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Das aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirte salzsaure Salz löst man in viel heissem Wasser, worauf beim Erkalten reines Angelin herauskrystallisirt (5).

Ans amerikanischem Ratanhiaextract: Die Lösung des Extracts wird mit Bleiessig ausgefällt, das entbleite Filtrat eingedampft, der nach einiger Zeit entstandene Krystallbrei ausgepresst, aus ammoniakalischer Lösung durch freiwilliges Verdunsten umkrystallisirt, die heisse Lösung der Krystalle nochmals mit Bleiessig ausgefällt und das Filtrat in Siedhitze durch Schwefelwasserstoff entbleit, worauf beim Erkalten das reine Ratanhin krystallisirt (3).

Eigenschaften. Feine, weiche, seideglänzende, meistens zu grossen, kugeligen Drusen vereinigte Nadeln, die sich sehr wenig in kaltem, aber in 125 Thln. siedendem Wasser lösen. Unlöslich in Aether und in absolutem Alkohol. Ueber 150° zu einer gelblichen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzbar. In kleinen Mengen unverändert flüchtig. Das Ratanhin besitzt, wie das Tyrosin, den Charakter einer Amidosäure. Es fungirt als schwache Base, aber basischen Metalloxyden gegenüber auch als schwache Säure, zersetzt sogar die kohlensauren Salze der Erdalkalien. Seine Lösungen in verdünnten Mineralsäuren reagiren auch bei überschüssigem Ratanhin sauer und die Lösungen in Alkalien oder Barytwasser trotz solchem Ueberschuss alkalisch. —

Reactionen. Bei 15° gesättigte Ratanhinlösung färbt sich beim Erhitzen mit wenig salpetersaurem Quecksilberoxyd rosenroth. Wird mit wenig Wasser angeriebenes Ratanhin mit wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit rosenroth, rubin-

*) 1) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 3, pag. 348, 485. 2) STÄDELER, Ann. 116, pag. 60. 3) RUGE, Jahresber. 1862, pag. 493. 4) GINTL, Journ. pr. Ch. 106, pag. 116. 5) PECKOLT, Viertelj. Pharm. 18, pag. 444. 6) GINTL, Wien. akad. Ber. (II) 60, pag. 668. 7) KREITMAIR, Ann. 176, pag. 64. 8) ZEPHAROVICH, Wien. akad. Ber. (II) 58, pag. 789.

roth, violett und schliesslich indigblau. Die sauren Lösungen des Ratanhins werden durch Platinchlorid nicht, durch Phosphormolybdänsäure nur unvollständig, ebenso die alkalischen Lösungen durch Kaliumquecksilberjodid nur unvollständig gefällt.

Die Salze, welche das Ratanhin mit den Mineralsäuren bildet, werden schon durch viel Wasser zersetzt.

Salzsaures Ratanhin, $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl$, (3, 6, 8). Monokline Prismen, in wenig warmem Wasser ohne Zersetzung löslich.

Platindoppelsalz, $2(C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$, (6). Kleine, rothgelbe Krystalle, ohne Zersetzung in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Verbindungen mit Basen (6). Die Kalium- und die Natriumverbindung, $C_{10}H_{11}K_2NO_3$ und $C_{10}H_{11}Na_2NO_3$, sind amorphe, zerfliessliche Massen, die durch überschüssige Kohlensäure zersetzt werden. Die Verbindungen $C_{10}H_{11}BaNO_3 + 2H_2O$, $C_{10}H_{11}SrNO_3 + 2H_2O$, $C_{10}H_{11}CaNO_3$ und $C_{10}H_{11}MgNO_3$ wurden als gelbliche, amorphe Massen erhalten.

Die Silberverbindung, $C_{10}H_{11}Ag_2NO_3$ scheidet sich in mikroskopischen, spiessigen Nadeln aus, wenn eine ammoniakalische Ratanhinlösung in salpetersaures Silber eingetragen wird. Sie ist leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Mit Ammoniak, worin sich das Ratanhin leicht löst, bildet es keine isolirbare Verbindung, sondern krystallisirt beim Verdunsten unverändert heraus.

Ratanhinschwefelsäure, $C_{10}H_{12}NO_3 \cdot SO_3H + H_2O$ (3), entsteht beim Erwärmen des Ratanhins mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure. Die dunkelrothe Lösung wird verdünnt und mit kohlensaurem Baryum behandelt. Das Filtrat giebt zunächst feine, seideglänzende Nadeln des Salzes, $C_{10}H_{11}NO_3 \cdot SO_3Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, die Mutterlauge darauf das amorphe Salz, $2(C_{10}H_{12}NO_3 \cdot SO_3)Ba + 5H_2O$. Die freie Säure krystallisirt aus Alkohol in grossen, quadratischen Tafeln, deren Lösung sich mit Eisenchlorid prachtvoll violett färbt.

Rutaceae.*)

Jaborandi-Alkaloide. Unter dem Namen Jaborandi, mit welchem in Brasilien sehr verschiedene Pflanzen bezeichnet werden, stehen in Europa seit 1874 die Blätter von *Pilocarpus pennatifolius*, oder nach POEHL einer besonderen, von ihm *P. officinalis* genannten Species in arzneilichem Gebrauch. In diesen wurde 1875 fast gleichzeitig von GERRARD (1) und von HARDY (2) ein Alkaloid entdeckt, welches sie Pilocarpin nannten. HARNACK u. MEYER (3) fanden 1880 ein zweites Alkaloid, das Jaborin.

Kurze Angaben über ein als »Serronin« bezeichnetes Jaborandi-Alkaloid wurden 1875 auch von DRASCHE (4) gemacht. BYASSON (5) glaubte ein mit Ammoniak und Wasserdämpfen flüchtiges Alkaloid, sein »Jaborandin«, isolirt zu haben. Der letztere Name wurde von PARODI

*) 1) GERRARD, Pharm. J. Trans. (3) 5, pag. 865, 965. 2) HARDY, Bull. soc. chim. (2) 24, pag. 497. 3) HARNACK u. MEYER, Ann. 204, pag. 67. 4) DRASCHE, Jahresber. f. Pharmacol. 1876, pag. 173. 5) BYASSON, Pharm. J. Trans. (3) 5, pag. 826. 6) PARODI, Ebend., pag. 781. 7) GERRARD, Pharm. J. Trans. (3) 10, pag. 214. 8) PETIT, Répert. de Pharm. 1877, pag. 485. 9) POEHL, Ber. 1880, pag. 2401. 10) MILLER, Arch. Pharm. 216, pag. 22. 11) KINGZETT, Chem. soc. J. 1876, 2, pag. 367. 12) CHASTAING, Répert. de Pharm. 9, pag. 413. 13) POEHL, Chem. Centralbl. 1880, pag. 213. 14) GERRARD, Pharm. J. Trans. (3) 7, pag. 225. 15) PETIT, Jahresber. f. Pharmacol. 1878, pag. 437. 16) KINGZETT, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 255. 17) OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. f. Pharmacol. 1879, pag. 173. 18) BUCHNER, Repert. Pharm. 31, pag. 481; 37, pag. 1. 19) WINCKLER, Ebend. 91, pag. 314. 20) AM ENDE, Arch. Pharm. 193, pag. 112. 21) GÖBEL, Ann. 38, pag. 363. 22) VARRENTRAPP u. WILL, Ann. 39, pag. 289. 23) FRITZSCHE, Journ. pr. Ch. 41, pag. 31. 24) Ders., Ebend. 42, pag. 275. 25) Ders., Ebend. 43, pag. 144. 26) Ders., Ebend. 44, pag. 370. 27) Ders., Ebend. 48, pag. 175. 28) Ders., Ebend. 60, pag. 359, 414. 29) Ders., Ebend. 86, pag. 100. 30) Ders., Ann. 92, pag. 330.

(6) auch dem krystallisirbaren Alkaloid einer besonderen, von einer Piper-Species abstammenden Art Jaborandi beigelegt.

Pilocarpin. Die Zusammensetzung dieser Base fand KINGZETT (11) nach dem Trocknen im Vacuum der Formel $C_{22}H_{34}N_4O_4 + 4H_2O$ entsprechend, welche POEHL (9) bestätigen zu können glaubte. Dagegen wurden HARNACK u. MEYER (3) durch zahlreiche Analysen des Platin- und des Golddoppelsalzes zu der Formel $C_{11}H_{16}N_2O_2$ geführt, welche CHASTAING (12) bestätigte, und nach welcher das Pilocarpin eine einsäurige Base ist.

Darstellung (1, 2, 7—10). Die Blätter werden mit 84 § tigem Weingeist ausgezogen, dem 1 § starker Ammoniakflüssigkeit zugesetzt ist, der Auszug mit Weinsäure neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Den Rückstand behandelt man nochmals mit ammoniakhaltigem Alkohol, destillirt letzteren von dem klaren Filtrat ab und zieht aus dem Rückstand das Pilocarpin mittelst Chloroform aus. Man verwandelt es in salpetersaures Salz, reinigt dieses durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol, versetzt seine wässrige Lösung mit Ammoniak, nimmt die Base in Chloroform auf und lässt diese Lösung verdunsten (7). —

Eigenschaften. Farblose, zähe, schliesslich gummiartig eintrocknende Masse, ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Chloroform, weniger in Aether, Nicht flüchtig. Rechtsdrehend. PETIT (8) fand für die Lösung in Chloroform $(\alpha)_D = +127^0$, für die alkoholische Lösung $(\alpha)_D = +103^0$, für die Lösung in verdünnter Salzsäure $= +83{,}5^0$. Nach POEHL (13) ändert sich der Drehungscoëfficient mit der Concentration der Lösung.

Reactionen (13). Von den allgemeinen Alkaloidreagentien geben Phosphormolybdänsäure und Jod-Jodkalium noch bei grösster Verdünnung Fällungen. Mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium giebt das Pilocarpin eine intensiv grüne Flüssigkeit, deren Absorptionsspectrum sehr charakteristisch ist. Quantitativ lässt sich das Alkaloid in Form des Phosphormolybdänsäureniederschlags bestimmen, welcher, bei Gegenwart freier Salzsäure entstanden und bei 100^0 getrocknet, 45,66 § Pilocarpin enthält. Von den physiologischen Wirkungen des Pilocarpins, die im Allgemeinen denen des Nicotins gleichen, lässt sich namentlich die Reizung der Vagusendungen im Froschherzen zur Erkennung des Alkaloids benutzen.

Salze. Das Pilocarpin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit meistens gut krystallisirbare Salze.

Salzsaures Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$, (14, 3). Lange, farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser, auch löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether.

Bromwasserstoffsaures P. (14) dem vorigen Salz ähnlich, noch leichter krystallisirbar.

Salpetersaures P. (12, 14—16). In 8 Thln. Wasser von 15^0, in 7 Thln. siedendem absolutem Alkohol löslich; aus beiden Lösungsmitteln in grossen Krystallen zu erhalten. Es ist zur Reinigung des Pilocarpins vom Jaborin besonders geeignet.

Platindoppelsalz, $2(C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4$, (3). Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Das Golddoppelsalz, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, (3) bildet einen unter Wasser bald schön krystallinisch werdenden Niederschlag.

Zersetzungen. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 170° wird das Pilocarpin nicht verändert. Bei der Destillation mit Natriumhydroxyd erhielt POEHL (13) eine flüchtige Base, die er ihren chemischen und physikalischen (auch optischen) Eigenschaften nach für Coniin halten musste. Auch HARNACK u. MEYER (3) halten den so entstehenden Körper für Coniin, erhielten denselben aber nur aus dem rohen Pilocarpin und vermuthen, dass er sich aus dem Jaborin bilde. Reines Pilocarpin lieferte ihnen nur Trimethylamin. Durch Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren (wodurch selbst bei 170^0 keine Spaltung bewirkt wird) (13), ebenfalls beim Eindampfen in saurer Lösung, sowie beim Erhitzen für sich wird das Pilocarpin leicht zum Theil in Jaborin verwandelt (3). Beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid tritt nur eine Methylgruppe in das Pilocarpin ein. Das dabei entstehende Methylpilocarpin liefert ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz, $2(C_{12}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4$.

Jaborin. Das von HARNACK u. MEYER (3) so bezeichnete Alkaloid wurde aus rohem Pilocarpin in nicht ganz reinem Zustande isolirt. Da das Pilocarpin leicht in Jaborin übergeht, ist es nicht zweifellos festgestellt, ob letzteres fertig im Jaborandi vorkommt. Das Jaborin ist vielleicht mit dem Pilocarpin isomer. Es bildet, wie dieses, eine gelbliche, amorphe Masse, ist

aber leichter löslich in Aether, dagegen schwerer in Wasser. Für sich erhitzt scheint es sich in hoher Temperatur zum Theil unzersetzt zu verflüchtigen.

Das Platindoppelsalz löst sich leichter in Alkohol, als dasjenige des Pilocarpins.

Die Salze des Jaborins krystallisiren nicht. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sehr kleine Mengen Jaborin lassen sich, auch neben Pilocarpin, an der atropinartigen Wirkung auf das Froschherz erkennen, dessen Hemmungsapparate gelähmt werden. Ausser Pilocarpin und eventuell Jaborin scheinen Pyridinbasen fertig in den Jaborandiblättern enthalten zu sein (3).

Angusturin nennnen OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN (17), ein aus der echten Angusturarinde (von *Galipea officinalis* HANCR.) isolirtes Alkaloid, welches sich mit Schwefelsäure amaranthroth färbt. Ihm soll die Formel $C_{20}H_{24}NO_{28}$ zukommen. (SALADIN hat früher einen krystallisirbaren, in Säuren und Alkalien leicht löslichen Bitterstoff der Angusturarinde als Angusturin oder Cusparin bezeichnet. Journ. chim. méd. 9, pag. 388).

Esenbeckin. Aus der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* MART. (*Evodia febrifuga* ST. HIL.) stellte zuerst BUCHNER (18) ein angebliches Alkaloid, das Esenbeckin, dar. WINCKLER (19) erklärte diese Substanz für identisch mit dem Chinovin, also für stickstofffrei und nicht basisch. AM ENDE (20) erhielt aber ausser einem dem Chinovin ähnlichen Körper eine in Octaëdern krystallisirende stickstoffhaltige Base, die er wieder Esenbeckin nannte. Endlich wurde von OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN (17) ein angeblich nach der Formel $C_{12}H_{18}NO_{12}$ zusammengesetztes Alkaloid aus der *Esenbeckia*-Rinde isolirt und als Evodin bezeichnet.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$. Von GÖBEL (21) 1837 in dem Samen von *Peganum Harmala* L., einer südrussischen Steppenpflanze, entdeckt, später von FRITZSCHE (23—28), welcher das Harmin als zweite Base in jenem Samen auffand, ausführlich untersucht.

Zusammensetzung. Das Harmalin wurde zuerst von VARRENTRAPP u. WILL (22) analysirt, welche ihm die Formel $C_{12}H_{13}N_2O$ beilegten. FRITZSCHE's Analysen (23) ergaben anfänglich die Zusammensetzung $C_{13\frac{1}{2}}H_{14}N_2O$, die späteren (28) führten zur Formel $C_{13}H_{14}N_2O$. (Das Harmin enthält zwei Wasserstoffatome weniger).

Darstellung. Man zieht die gepulverten Samen mit Wasser aus, welches mit Essigsäure oder Schwefsäure angesäuert ist, neutralisirt den Auszug soweit mit Soda, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, fällt beide Alkaloide durch concentrirte Kochsalzlösung, löst den mit solcher Lösung gewaschenen Niederschlag in Wasser, entfärbt mit Thierkohle und fällt die auf 50—60° erwärmte Flüssigkeit durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak. Aus der nur bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniak versetzten Lösung scheidet sich bald ein reichlicher krystallinischer, wesentlich aus Harmin bestehender Niederschlag aus, worauf aus dem Filtrat das Harmalin erst durch überschüssiges Ammoniak gefällt wird. Das Harmalin wird gereinigt indem man es in unzureichender Essigsäure aufnimmt, die Lösung durch Kochsalz oder Natronsalpeter fällt, den mit der Salzlösung gewaschenen Niederschlag in warmem Wasser löst, mit Thierkohle entfärbt und aus heisser Lösung durch allmählich zugesetzte verdünnte Kalilauge das Alkaloid ausscheidet. 100 Thle. Samen geben etwa 2,7 Thle. Harmalin und ungefähr halbsoviel Harmin. Beide Basen sind wesentlich in der Schale, nur spurweise im Kern der Samen enthalten.

Eigenschaften. Das reine Harmalin krystallisirt aus Alkohol bei Luftabschluss in grossen, farblosen Krystallen des rhombischen Systems (23), bei schnellerer Ausscheidung in perlmutterglänzenden Blättern oder Schuppen. An der Luft nimmt die feuchte Base, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, leicht eine bräunliche Farbe an. Das Harmalin ist schwer löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung wird es durch Aether krystallinisch gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt dann übelriechende Dämpfe und giebt ein weisses Sublimat. Das feste Alkaloid ist fast geschmacklos; die Lösungen schmecken bitter. Das Harmalin wird aus den verdünnten Lösungen seiner Salze durch Ammoniak zunächst in feinen Oeltröpfchen ausgeschieden, die sich bald zu grösseren Krystallen vereinigen. Bei grössrer Concentration ballen dieselben zu harzartigen, nur langsam erhärtenden Massen zusammen, so dass man nur bei sehr allmählichem Zusatz des Ammoniaks oder Alkalis zu der warmen, umgerührten Salzlösung einen krystallinischen Niederschlag erhält.

Salze (23). Das Harmalin ist eine starke Base, die beim Erwärmen Ammoniaksalze zer-

setzt. Seine Salze und ihre Lösungen sind gelb gefärbt. Durch überschüssige Säuren und Salze, wie Kochsalz, Natronsalpeter, werden die Harmalinsalze aus ihren Lösungen ausgeschieden.

Salzsaures Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, lange, feine Nadeln. Das Salz kann aus seiner wässrigen Lösung oder aus derjenigen des essigsauren Salzes durch überschüssige Salzsäure gefällt werden.

Das bromwasserstoffsaure und das jodwasserstoffsaure Salz sind dem vorigen ähnliche, krystallinische Niederschläge, letzteres auch in reinem Wasser schwer löslich.

Salpetersaures H. In reinem Wasser schwer lösliche, in verdünnter Salpetersäure fast unlösliche Nadeln.

Hydrocyanharmalin $C_{13}H_{14}N_2O \cdot CNH$ (25). Diese Verbindung, welche die Zusammensetzung des cyanwasserstoffsauren Harmalins besitzt, aber ihrem Verhalten nach nicht als solches betrachtet werden kann, erhält man beim Erkalten einer Auflösung von Harmalin in warmer alkoholischer Blausäure oder durch Fällen eines Harmalinsalzes mit Cyankalium und Krystallisiren des feuchten Niederschlags aus heissem Alkohol. Dünne, rhombische Tafeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, bei 180° oder bei längerem Kochen mit Wasser oder Weingeist in Blausäure und Harmalin zerfallend. Mit Säuren vereinigt sich das Hydrocyanharmalin direct zu farblosen Salzen, die bei Gegenwart von Wasser leicht in Blausäure und die betreffenden Harmalinsalze zerfallen. Das salzsaure Salz $C_{13}H_{14}N_2O \cdot CNH \cdot HCl$ ist ein farbloses, aus mikroskopischen rhombischen Octaëdern bestehendes Pulver; das salpetersaure ist anfangs ölig, wird aber später krystallinisch; das schwefelsaure bildet farblose, mikroskopische Nadeln.

Nitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$ (26, 28), (Nitroharmalidin, Chrysoharmin) entsteht durch Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Harmalin: Man lässt eine Auflösung von 1 Th. Harmalin in 2 Thln. Wasser und der nöthigen Menge Essigsäure in dünnem Strahl in 24 Thle. siedende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,12 einfliessen. Sobald die stürmische Entwickelung rother Dämpfe nachlässt, kühlt man schnell ab und fügt überschüssige Kalilauge hinzu. Das Nitroharmalin wird dadurch gefällt, während ein als Nebenprodukt entstandenes Harz gelöst bleibt. Ersteres löst man in Essigsäure, fällt es durch Kochsalz als salzsaures Salz, wäscht dieses mit Kochsalzlösung und zerlegt es in wässriger Lösung durch Kalilauge. Feine, gelbe Prismen, wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, leicht in heissem Weingeist, wenig in Aether. Schmp. 120°. Das Nitroharmalin zersetzt Ammoniaksalze in der Hitze und bildet mit Säuren gelbe, krystallisirbare Salze. Die neutralen Salze erleiden beim Kochen mit Wasser eine Zersetzung.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O \cdot HCl$, krystallisirt in feinen gelben Nadeln, löslich in Wasser und Weingeist, fast unlöslich in Salzsäure und Kochsalzlösung.

Das bromwasserstoffsaure und jodwaserstoffsaure Salz sind dem vorigen ähnlich. Das salpetersaure bildet gelbe, in verdünnter Salpetersäure fast unlösliche Nadeln. Schwefelsaures Nitroharmalin wird aus dem essigsauren Salz durch schwefelaures Ammoniak krystallinisch gefällt. Das saure schwefelsaure Salz $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O \cdot SO_4H_2$ ist ein schwer löslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag.

Hydrocyannitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O \cdot CNH$ (27, 28), krystallisirt beim Erkalten einer Auflösung von Nitroharmalin in alkoholischer Blausäure in gelben Nadeln. Wird seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure in Wasser eingetröpfelt, so scheidet sich das schwefelsaure Salz in Nadeln ab, die sich indess nicht ohne Zersetzung auswaschen lassen.

Das Harmalin kann durch Oxydationsmittel in Harmin übergeführt werden. Letzteres bildet sich, wenn chromsaures Harmalin auf 120° erhitzt wird (24). Auch beim Erhitzen des salpetersauren Harmalins mit Weingeist und Salzsäure entsteht salzsaures Harmin (24). Nitroharmalin wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Nitroharmin übergeführt. Königswasser bildet aus Harmalin Chlornitroharmin.

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$ (Leukoharmin). Als Begleiter des Harmalins 1837 von FRITSCHE entdeckt (23). Aus dem Harmalin, von welchem es sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, lässt es sich durch Oxydationsmittel gewinnen.

Darstellung. Nachdem das Harmin von dem Harmalin (s. d.) durch fractionirte Fällung mit Ammoniak im Wesentlichen getrennt ist, übergiesst man das rohe Alkaloid mit Alkohol und

fügt unter Erwärmen nach und nach eine zur Lösung eben hinreichende Menge von Salzsäure oder Essigsäure hinzu, behandelt in der Wärme mit Thierkohle und versetzt das siedend heisse Filtrat mit überschüssigem Ammoniak. Lässt man dann unter Umrühren schnell erkalten, so scheidet sich das Harmin rasch und ziemlich vollständig ab, bevor die Ausscheidung des Harmalins beginnt. Man trennt daher das Harmin gleich nach dem Erkalten von der Flüssigkeit und krystallisirt es nach mehrmaliger Behandlung mit Thierkohle aus siedendem Alkohol (23, 24).

Eigenschaften. Farblose, sehr spröde, glänzende und stark lichtbrechende rhombische Prismen. Fast unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol weniger leicht löslich als das Harmalin, leicht in heissem Alkohol, wenig in Aether. Die Harminsalze schmecken, wie die Harmalinsalze rein bitter. Das feste Alkaloid ist ganz geschmacklos. Aus seinen Salzlösungen wird das Harmin durch Alkalien, ganz wie das Harmalin, zunächst in öligen Tropfen gefällt.

Salze (24). Das Harmin ist eine schwächere Base als das Harmalin, macht aber beim Kochen mit Salmiaklösung ebenfalls Ammoniak frei. Die reinen Salze sind farblos. Ihre concentrirten Lösungen sind gelblich gefärbt, die verdünnten, namentlich weingeistigen Lösungen erscheinen im auffallenden Licht bläulich.

Salzsaures Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$, wird durch sehr überschüssige Salzsäure aus seiner Lösung in sehr kleinen Nadeln gefällt. Aus Alkohol krystallisirt das wasserfreie Salz in grösseren Nadeln.

Bromwasserstoffsaures und jodwaserstoffsaures H. sind ähnliche, krystallinische Niederschläge.

Salpetersaures H. Farblose Nadeln, selbst in reinem Wasser schwer löslich, in salpetersäurehaltigem noch weniger löslich, als das Harmalinsalz.

Schwefelsaures H. $2(C_{13}H_{12}N_2O)SO_4H_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, die, einmal ausgeschieden, in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Platindoppelsalz. Gelbe Flocken, bei gelindem Erwärmen krystallinisch werdend. Ein Quecksilberdoppelsalz wird durch Quecksilberchlorid aus dem salzsauren Salz in der Kälte käsig, in der Wärme krystallinisch gefällt.

Dichlorharmin, $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$ (29), fügt man zu einer siedenden, verdünnten Lösung von Harmin, die 10 bis 15 § starker Salzsäure enthält, allmählich soviel chlorsaures Kalium, dass die Lösung hellgelb wird, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz des Dichlorharmins. Dasselbe wird aus Alkohol umkrystallisirt und durch Kochen seiner verdünnten Lösung mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. Das sich ausscheidende Dichlorharmin bildet lockere, weisse Nadeln, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, aus Alkohol, Aether oder Benzol krystallisirbar.

Seine Salze sind in verdünnten Säuren, sowie in Kochsalzlösung fast unlöslich.

Nitroharmin, $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$ (28), entsteht durch Einwirkung heisser, concentrirter Salpetersäure auf Harmalin oder Nitroharmalin. Eine Lösung von 1 Th. Harmalin in verdünnter Essigsäure wird mit 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) erhitzt, mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mit überschüssiger, starker Salzsäure versetzt, wodurch das salzsaure Nitroharmin gefällt wird. Das durch Ammoniak daraus abgeschiedene Nitroharmin krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Nadeln oder in dunkelgelben quadratischen Tafeln oder Octaëdern. Wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, wenig in Aether, leicht in heissem Alkohol. Seine Salze sind hellgelb. Sie werden aus ihren wässrigen Lösungen durch überschüssige Säuren und durch Kochsalz gefällt.

Salzsaures Nitroharmin $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O \cdot HCl + 2H_2O$. Gelbliche Krystalle. Platin- und Quecksilberchlorid bilden in schwer löslichen Nadeln krystallisirende Doppelsalze.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Nitroharmin werden aus der Lösung des essigsauren Salzes durch Brom- oder Jodnatrium in gelben, seideglänzenden Nadeln ausgeschieden.

Chlornitroharmin, $C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O$ (30), entsteht bei Einwirkung von Chlor auf gelöste Nitroharminsalze, sowie beim Kochen von Harmalin mit Königswasser. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag wird durch Ueberführung in das Nitrat gereinigt und dieses wieder mit Ammoniak zerlegt. Die Verbindung bildet eine voluminöse Gallerte, die zu einer hellgelben, brüchigen Masse eintrocknet. Wenig löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in

siedendem Wasser oder siedendem Weingeist. Mit Jod giebt das Chlornitroharmin ein in braunen Körnern sich ausscheidendes Dijodid. Mit Säuren liefert es gelbe Salze, die aus ihren wässrigen Lösungen durch überschüssige Säuren oder Kochsalz als gallertartige, später meistens krystallinische Niederschläge gefällt werden, und von denen das salpetersaure Salz besonders leicht krystallisirt.

Bromnitroharmin, $C_{13}H_{10}Br(NO_2)N_2O$ (30), wird durch Ammoniak aus den mit Bromwasser versetzten Nitroharminsalzlösungen gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol als hellgelbe, krystallinische Masse erhalten. Es bildet mit Säuren Salze, die denen des Chlornitroharmins sehr ähnlich sind. Mit Brom und Jod addirt es sich zu einem Dibromid und Dijodid.

Sileneae.

Agrostemmin. Von SCHULZE 1848 aus den Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago* L., dargestellt. (Arch. Pharm. (2) 55, pag. 298; 56 pag. 163.) Die ganzen Samen werden mit essigsäurehaltigem schwachem Weingeist extrahirt, der Auszug mit überschüssiger Magnesia zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Beim Verdunsten des Weingeists scheidet sich das Alkaloid krystallinisch aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren bildet es gelbliche Blättchen, die in mässiger Wärme schmelzen, in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich sind. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie anfangs roth gefärbt, dann geschwärzt. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird das Alkaloid unter Ammoniakentwicklung zersetzt, worauf die Lösung mit Salzsäure einen weissen Niederschlag giebt. Die weingeistige Lösung des Agrostemmins reagirt alkalisch.

Die Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt leicht. Es ist in heissem Wasser und namentlich in Alkohol leicht löslich. Das phosphorsaure bildet einen voluminösen Niederschlag. Das Platindoppelsalz ist ein röthlich gelber, krystallinischer Niederschlag. Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Weingeist in gelben Körnern.

CRAWFORD (Viertelj. Pharm. 6, pag. 361) vermochte aus den *Agrosstemma*-Samen kein Alkaloid zu isoliren.

Erythroxyleae.*)

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$. In den Cocablättern, den Blättern des südamerikanischen Baumes *Erythroxylon Coca* LAM., ist ein krystallisirbares Alkaloid, das Cocaïn, und ein flüchtiges, flüssiges Alkaloid, das Hygrin, enthalten. Das Cocaïn wurde 1860 von NIEMANN (1) entdeckt, von LOSSEN (2) näher untersucht. Eine schon früher von GAEDCKE (3) beobachtete und als »Erythroxylin« bezeichnete sublimirbare Substanz ist vielleicht damit identisch. NIEMANN berechnete für das Cocaïn die Eormel $C_{16}H_{20}NO_4$. LOSSEN stellte die durch $C_{17}H_{21}NO_4$ ausgedrückte Zusammensetzung fest.

Darstellung. (1, 2, 4). Nach LOSSEN zieht man die Cocablätter bei 60—80° mit Regenwasser aus, fällt die Auszüge mit Bleizucker, entfernt aus dem eingeengten Filtrat das Blei durch Glaubersalz, macht das Filtrat mit Soda schwach alkalisch uud schüttelt wiederholt mit Aether aus. Letzterer nimmt das Cocaïn auf, während das Hygrin in der wässrigen Flüssigkeit bleibt. Zur Reinigung löst man das aus der ätherischen Lösung erhaltene rohe Cocaïn in salzsäurehaltigem Wasser und unterwirft diese Lösung der Diffusion. Aus der diffundirten Flüssigkeit wird das Alkaloid durch Soda gefällt und schliesslich durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Blättern $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{50}$.

Eigenschaften. Ziemlich grosse, farblose, vier- oder sechsseitige Prismen des monoklinen Systems. Schmelzp. 98°. In höherer Temperatur wird das Cocaïn zersetzt, doch scheint ein kleiner Theil unzersetzt zu sublimiren. Es schmeckt etwas bitter und wirkt auf die Zungennerven eigenthümlich betäubend. Es löst sich in 704 Theilen Wasser von 12°, leicht in Weingeist und namentlich in Aether. Die Lösungen reagiren stark alkalisch.

Reactionen. Das Cocaïn wird aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien und deren

*) 1) NIEMANN, Viertelj. Pharm. 9, pag. 489. Inaug.-Diss. Göttingen 1860. 2) LOSSEN, Ann. 133, pag. 351. Inaug. Diss. Göttingen 1862. 3) GAEDCKE, Arch. Pharm. (2) 82, pag. 141. 4) TRUPHÈME, Arch. Pharm. 218, pag. 384. 5) WÖHLER, Ann. 121, pag. 372.

kohlensauren Salze, sowie durch Ammoniak und kohlensaures Ammonik gefällt. Von einem Ueberschuss der letzteren beiden Fällungsmittel wird der bald krystallinisch werdende Niederschlag ziemlich reichlich gelöst. Doppelt kohlensaure Alkalien fällen nur concentrirte Lösungen. Rhodankalium giebt nur eine schwache Trübung. Gerbsäure fällt nur bei Gegenwart von Salzsäure. Zinnchlorür giebt einen weissen, in viel Salzsäure löslichen Niederschlag, Pikrinsäure einen gelben, bald harzartig zusammenballenden Niederschlag. Phosphormolybdänsäure fällt gelblich weiss, Jodwasser oder Jod-Jodkalium kermesbraun, Quecksilberchlorid weiss, flockig. Von dem Atropin, mit welchem es manche Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet sich das Cocaïn dadurch, dass es die Pupille nicht erweitert.

Die Salze sind zum Theil leicht krystallisirbar.

Salzsaüres Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, krystallisirt aus Wasser in langen, strahlig gruppirten Nadeln (1), aus Weingeist in luftbeständigen, durchsichtigen, kurzen, gerade abgestumpften Prismen (2).

Das Platindoppelsalz $2(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl)PtCl_4$ (1, 2), ist ein flockiger, weissgelber Niederschlag, der aus heisser, verdünnter Salzsäure in mikroskopischen, rhombischen Blättchen krystallisirt.

Das Golddoppelsalz, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (1, 2), wird selbst aus sehr verdünnten Lösungen als hellgelber Niederschlag ausgeschieden, der aus heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung in Blättchen krystallisirt. —

Zersetzungen. Durch concentrirte Säuren wird das Cocaïn nach der Gleichung $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + CH_4O + C_9H_{15}NO_3$, in Benzoësäure, Methylalkohol (resp. dessen Aether) und eine neue Base, das Ecgonin gespalten (2). Auch beim Erhitzen des sauren oxalsauren Cocaïns, sowie des Golddoppelsalzes tritt Benzoësäure auf. Beim Erhitzen des Cocaïns mit Aethyljodid scheint kein Aethylcocaïn, sondern nur jodwasserstoffsaures Cocaïn zu entstehen (2). —

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$. Spaltungsprodukt des Cocaïns (2).

Darstellung. Cocaïn wird mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, bis die alsbald beginnende Abscheidung von Benzoësäure nicht weiter zunimmt. Man entfernt die Benzoësäure und ihren Methyläther durch Ausschütteln mit Aether, dampft zur Trockne, wäscht das salzsaure Ecgonin mit absolutem Alkohol und zerlegt es durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit Silberoxyd. Das beim Verdampfen des Filtrats zurückbleibende Ecgonin wird durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol gereinigt.

(Als Nebenproduct tritt bei dieser Darstellung eine zweite, nicht näher untersuchte Base auf, deren krystallisirbares salzsaures Salz in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Auch die freie Base löst sich darin viel leichter, als das Ecgonin. Ihre syrupdicke wässrige Lösung liefert allmählich ziemlich grosse Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verwittern.)

Eigenschaften. Das Ecgonin bildet farblose, glänzende, monokline Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 120—130° entweicht. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren neutral, Geschmack schwach süsslich bitter. Das entwässerte Ecgonin schmilzt bei 198° unter Bräunung und theilweiser Zersetzung.

Reactionen. Durch Phosphormolybdänsäure, Jod- Jodkaliumlösung, bei nicht zu grosser Verdünnung auch durch Goldchlorid, wird das Ecgonin aus wässriger Lösung gefällt, dagegen nicht durch Gerbsäure, Pikrinsäure, Zinnchlorür, Quecksilber- und Platinchlorid.

Das Platindoppelsalz, $2(C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$, ist leicht löslich in Wasser, wird aber durch Alkohol in gelben Flocken oder in langen. orangerothen Spiessen gefällt. Beim Erhitzen von Ecgonin mit Methyljodid und Alkohol auf 100° entsteht kein Methyl-Ecgonin, sondern jodwasserstoffsaures Ecgonin.

Hygrin (5, 2). Flüchtige, das Cocaïn in den Cocablättern begleitende, nur unvollständig untersuchte Base. – Aus der bei der Darstellung des Cocains mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit werden durch grösseren Zusatz von Soda die Kalksalze entfernt. Man fügt dann zum Filtrat noch soviel Soda, wie aufgenommen werden kann und schüttelt wiederholt mit Aether aus, der nunmehr das Hygrin neben verschiedenen neutralen, öligen Substanzen aufnimmt.

Dieses nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Gemenge erhitzt man im Wasserstoffstrom auf 140°, stellt aus dem gelben Destillat oxalsaures Hygrin dar, befreit dieses durch Lösen in absolutem Alkohol von Ammoniaksalz, destillirt es mit Kalilauge im Wasserstoffstrom und schüttelt das wässrige Destillat mit Aether aus, der beim Verdunsten das Hygrin hinterlässt.

Eigenschaften. Dickflüssiges, hellgelbes Oel, stark alkalisch reagirend, von brennendem Geschmack und einem an Trimethylamin erinnerndem Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Aether und, wenn auch nicht in allen Verhältnissen, in Wasser. Nicht giftig.

Das salzsaure Hygrin ist krystallinisch, zerfliesslich. Seine Lösung giebt Niederschläge mit Gerbsäure, Pikrinsäure, Jod-Jodkalium, Zinnchlorür, Quecksilber- und Platinchlorid.

Meliaceae.

Azadirin hat PIDDINGTON (GEIGER's Magaz. 19, pag. 50) ein angeblich in der Rinde von *Melia Azadirachta*, einem ostindischen Baume, enthaltenes, nicht näher untersuchtes Alkaloid genannt.

Umbelliferae.*)

Coniin, $C_8H_{17}N$. Der wesentliche giftige Bestandtheil des Schierlings *(Conium maculatum* L.), soweit bekannt, nur in dieser Pflanze, und zwar in allen Theilen derselben, besonders reichlich in den nicht ganz reifen Früchten der zweijährigen Pflanze, vorkommend. Nachdem GIESEKE (1) schon 1827 das Coniin beobachtet und als unreines schwefelsaures Salz erhalten hatte, wurde das Alkaloid 1831 von GEIGER (2) zuerst rein dargestellt. Von den Chemikern, welche dasselbe zunächst näher untersuchten, stellte ORTIGOSA (3) die Formel $C_8H_{16}N$ auf, während BLYTH (4) die Zusammensetzung $C_{8\frac{1}{2}}H_{17}N$ fand. Von GERHARDT (Compt. rend. des trav. chim. 1849. pag. 373) wurde die Formel $C_8H_{15}N$ als wahrscheinlich hingestellt, welche auch von v. PLANTA und KEKULÉ (5) bei ihren Untersuchungen adoptirt und bis auf die neueste Zeit allgemein für die richtige gehalten wurde. HOFMANN (6) fand endlich, dass sie durch die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel $C_8H_{17}N$ ersetzt werden muss, nach welcher das Coniin als ein Homologon des Piperidins erscheint.

Darstellung. Schierlingsfrüchte werden mit heissem Wasser und nach dem Aufquellen mit kohlensaurem Natrium gleichmässig benetzt und der Destillation mit gespanntem Wasserdampf unterworfen, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zum Syrup eingedampft. Diesen schüttelt man mit dem doppelten Volumen Alkohol, trennt vom ausgeschiedenen Salmiak, destillirt den Alkohol ab, setzt zum Rückstand die berechnete Menge Natronlauge und schüttelt das Coniin mit Aether aus. —

Eine zweite, besonders reines Coniin, wenn auch in geringerer Ausbeute liefernde Fabrikationsmethode besteht darin, dass man die gemahlenen Früchte im Vacuumextracteur mit essig-

*) 1) GIESEKE, Arch. Pharm. 20, pag. 97. 2) GEIGER, Magaz. f. Pharm. 35, pag. 72, 259; 36, pag. 159. 3) ORTIGOSA, Ann. 42, pag. 313. 4) BLYTH., Ann. 70, pag. 73. 5) v. PLANTA u. KEKULÉ, Ann. 89, pag. 129. 6) HOFMANN, Ber. 1881, pag. 705. 7) SCHORM., Ber. 1881, pag. 1765. 8) WERTHEIM, Ann. 100, pag. 328. 9) A. PETIT, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 649. 10) ZEPHAROVICH, Wien. akad. Ber. 47 (I), pag. 278. 11) MOURRUT, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 649. 12) SCHWARZENBACH, Viertelj. Pharm. 11, pag. 29, 32. 13, SCHIFF, Ber. 1873, pag. 143. 14) WERTHEIM, Ann. 123, pag. 157. 15) Ders. Ann. 130, pag. 269. 16) GRÜNZWEIG, Ann. 168, pag. 118. 17) WISCHNEGRADSKY, Ber. 1880, pag. 2316. 18) KÖNIGS, Ber. 1881, pag. 1857. 19) POLEX, Arch. Pharm. (2) 18, pag. 174. 20) WITTSTEIN, Repert. Pharm. 68, pag. 19. 21) VAN ANKUM, Journ. pr. Ch. 195, pag. 151. 22) FICINUS, Magaz. Pharm. 20, pag. 357. 23) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 11, pag. 351. 24) BERNHARDT, Arch. Pharm. (3) 16, pag. 117. 25) WITTSTEIN, Repert. Pharm. 68, pag. 15. 26) ROGERS, Pharm. J. Trans. (3) 7, pag. 433. 27) GERDING, Journ. pr. Ch. 44, pag. 175. 28) POLSTORFF, Arch. Pharm. (2) 18, pag. 176. 29) LADENBURG, Ber. 1881, pag. 2409. 30) HOFMANN, Ber. 1882, pag. 2313. 31) SCHOTTEN, Ber. 1882, pag. 1947.

säurehaltigem Wasser auszieht, im Vacuum zum Syrup eindampft, diesen mit Magnesia behandelt und das Coniin durch Aether ausschüttelt. In jedem Falle wird nach dem Abdestilliren des Aethers das Coniin durch kohlensaures Kalium entwässert und aus dem Luftbade fractionirt (7).

Ueber ältere Darstellungsmethoden vergl. (2, 8). GEIGER erhielt aus 3 Kilo frischen, unreifen Früchten 30 Grm., aus ebensoviel trocknen, reifen Früchten 15 Grm., dagegen aus 50 Kilo frischem Kraut kaum 4 Grm. Coniin, WERTHEIM aus 336 Kilo frischen Früchten 700 Grm., BARTH aus 2,5 Kilo frischen Früchten 20 Grm.

Neben dem Coniin kommt im Schierling Conydrin (8) und, wie es scheint, zuweilen, aber nicht immer, noch Methylconiin vor (5, 6). Als Spaltungsprodukt soll Coniin beim Destilliren von Pilocarpin (oder von Jaborin) mit Natriumhydroxyd erhalten werden. Vergl. unter Pilocarpin.

Eigenschaften. Das Coniin ist eine farblose, ölartige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem, widerwärtigem, leicht Schwindel verursachendem Geruch und brennendem, tabaksartigem Geschmack. Spec. Gew. 0,886 (SCHORM). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 90 Theilen Wasser. In der Hitze ist es weniger löslich, so dass eine kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen trübt. Mit Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es löst sich sehr reichlich in fetten und ätherischen Oelen, in etwa 6 Thl. Aether, weniger reichlich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur kann es bis 25%, bei — 5° mehr als sein gleiches Gewicht Wasser aufnehmen, welches beim Erhitzen grösstentheils wieder abgeschieden wird. Schwefel wird von Coniin reichlich gelöst. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet das Coniin sehr merklich. Sein Siedepunkt liegt bei 168—169°. Im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom lässt es sich ganz unzersetzt, und, wenn es ganz rein ist, auch an der Luft ohne erhebliche Zersetzung destilliren. Am Licht bleibt es unverändert. Bei Luftzutritt bräunt und verdickt es sich allmählich und bildet schliesslich eine harzartige, bitter schmeckende, schwach alkalische Masse. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts. $(\alpha)_D = +10,36°$, bei frisch bereitetem Coniin doppelt so gross (A. PETIT) (9). Das Coniin ist ein sehr heftig wirkendes Gift. Ueber die physiologische Wirkung vergl. BOCHEFONTAIN und TIRYAKIAN. Compt. rend. 86, pag. 1344.

Reactionen. Metallsalzlösungen werden durch Coniin gefällt. Silberoxyd und Silberchlorid sind in Coniin leicht löslich. Eiweiss wird coagulirt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Coniin anfangs blutroth, dann grün gefärbt. Trocknes Salzsäuregas färbt zuerst roth und dann indigblau. Eine durchaus charakteristische und für die Zwecke der gerichtlichen Analyse hinreichend empfindliche Reaction ist für das Coniin nicht bekannt. Man ist grossentheils auf die Beobachtung der äusseren Eigenschaften des Coniins und eventuell seiner Salze angewiesen. Vom Nicotin lässt sich das Coniin dadurch unterscheiden, dass es durch Platin- und Goldchlorid aus verdünnten Lösungen nicht gefällt wird, und dass der durch Kaliumkadmiumjodid erzeugte Niederschlag nicht krystallinisch, sondern amorph ist. Durch Kaliumwismuthjodid wird eine schwefelsäurehaltige Coniinlösung noch bei der Verdünnung 1 : 4000 merklich getrübt, durch Kaliumquecksilberjodid etwa bis zur Grenze 1 : 800. Phosphormolybdänsäure giebt noch bei der Verdünnung 1 : 1000 einen starken, gelblichen Niederschlag (DRAGENDORFF).

Die quantitative Bestimmung des Coniins kann durch Titriren mit Phosphormolybdänsäure oder Kaliumquecksilberjodid (DRAGENDORFF. Chem. Werthbestimmung von Drogen. Petersb. 1874, pag. 40) oder mit verdünnten Säuren (SOKOLOEF, Ber. 1876, pag. 1024) geschehen.

Salze. Das Coniin ist eine einsäurige Base. Seine Salze sind meistens sehr leicht löslich. Auch von Alkohol und Aether-Weingeist werden sie gelöst, aber nicht von reinem Aether. Sie zeigen bei schwachem Erwärmen, wie beim Anhauchen oder beim Reiben zwischen den Fingern den Geruch des Coniins. Wässrige Lösungen können nur im Vacuum ohne Färbung verdunstet werden,

Salzsaures Coniin, $C_8H_{17}N \cdot HCl$ (8, 9, 10, 6), krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in grossen, wasserhellen Krystallen des rhombischen Systems. Es scheidet sich beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine wasserfreie ätherische Coniinlösung als weisse Krystallmasse ab. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber nicht hygroskopisch.

Bromwasserstoffsaures C., $C_8H_{17}N \cdot HBr$, (11, 9, 6, 7), scheidet sich beim Neutralisiren concentrirter Bromwasserstoffsäure mit Coniin sofort in nadelförmigen Krystallen aus. Aus verdünnteren Lösungen entstehen grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems, isomorph mit denen des vorigen Salzes. Das Salz bildet sich auch neben einem in Aether löslichen Substitutionsprodukt beim Eintröpfeln von Brom in ätherische Coniinlösung.

Jodwasserstoffsaures C., $C_8H_{17}NHJ$ (7), krystallisirt in grossen, flachen, monoklinen Säulen; wie die vorigen Salze licht- und luftbeständig, im Vacuum wie Salmiak sublimirend.

Oxalsaures C., $2(C_8H_{17}N)C_2O_4H_2$ (7), krystallisirt in Warzen. Saures weinsaures C. $C_8H_{17}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (7), bildet sehr schöne, grosse Krystalle des rhombischen Systems.

Salpetersaures C. ist zerfliesslich, und, wie das schwefelsaure C. bisher nur als krystallinische Masse erhalten. Das essigsaure Salz scheint nicht zu krystallisiren, dagegen giebt das Coniin krystallisirbare Verbindungen mit Jodsäure und Phosphorsäure.

Coniinquecksilberchlorid, $C_8H_{17}N \cdot 2HgCl_2$ (4, 12), entsteht aus weingeistigen Lösungen von Coniin und Quecksilberchlorid als gelber Niederschlag.

Das Platindoppelsalz, $2(C_8H_{17}N \cdot HCl)PtCl_4$ (4), krystallisirt aus Alkohol in tief rothen, vierseitigen Säulen, leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser erleidet es unter Reduction von Platin eine tiefgreifende Zersetzung. — Auch mit Zinkchlorid und schwefelsaurem Aluminium bildet das Coniin Doppelsalze (7).

Die Einwirkung der Halogene auf Coniin ist eine heftige. Ihre Produkte sind nur unvollständig untersucht. Chlor bildet mit trocknem Coniin dichte, weisse, nach Citronenöl riechende Nebel; die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrothe Färbung an, wird bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors wieder farblos, dickflüssig und verwandelt sich schliesslich in eine weisse, sehr flüchtige, aus Weingeist und Aether krystallisirbare Masse (4). Brom wirkt ähnlich und bildet schliesslich eine farblose, bei 100° schmelzende Masse (4). Jod giebt beim Zusammenreiben mit Coniin eine blutrothe, später olivengrün und extraktartig werdende Masse (2). Weingeistige Lösungen von Jod und Coniin geben eine dunkelbraune Fällung (4). Versetzt man eine alkoholische Coniinlösung tropfenweise mit Jodtinctur, verdunstet, nimmt dann in Wasser auf und stellt die Lösung über Chlorcalcium, so entstehen grosse Octaëder von jodwasserstoffsaurem Coniintrijodid, $C_8H_{17}N \cdot HJ \cdot J_3$, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol nicht löslich sind. (Bauer, Arch. Pharm. 205, pag. 214.)

Aus Coniin und Acetaldehyd entstehen unter Wärmeentwicklung neben Aldehydharz Aldehyd-Derivate des Coniins, die keine oder nur sehr schwach ausgesprochene basische Eigenschaften besitzen (12, 13).

Mit Aethylenchorhydrin bildet das Coniin ein bei 240—242° siedendes Conyläthylalkin, $C_{10}H_{21}NO$ (29).

Von Cyansäure-Aethyläther wird das Coniin unter Wärmeentwicklung gelöst und bildet damit einen krystallisirbaren znsammengesetzten Harnstoff. (Wurtz, Ann. 80, pag. 349).

Nitrosoconiin, $C_8H_{16}(NO)N$ (14, 15, 6). Von Werthfim bei der damals angenommenen Coniinformel als Derivat des Conydrins betrachtet und »Azoconydrin« genannt. Es entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in trocknes Coniin. Letzteres färbt sich dabei gelb, rothgelb, olivengrün, zuletzt smaragdgrün, und das Volumen der syrupartigen Flüssigkeit wird fast verdoppelt. Die so aus 1 Mol. Coniin und 1 Mol. Salpetrigsäureanhydrid erzeugte Verbindung

zerfällt mit Wasser. Letzteres nimmt Salpetersäure auf, während sich das Nitrosoconiin als leichtes, gelbliches Oel abscheidet. Es ist in Wasser fast ganz unlöslich, leicht löslich in Weingeist und Aether, besitzt einen aromatischen Geruch, einen brennenden Geschmack und ist gegen Pflanzenfarben ganz indifferent. Von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure wird es gelöst, durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Bei 140—160° färbt es sich dunkler und zersetzt sich bei etwa 200° unter lebhaftem Aufschäumen und Entwicklung alkalisch reagirender, nach Coniin riechender Dämpfe. In einem Strom trockner Salzsäure gelinde erwärmt giebt das Nitrosoconiin einen Brei von salzsaurem Coniin, unter Entwicklung eines aus 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Stickstoff bestehenden Gasgemenges. Nascirender Wasserstoff regenerirt Coniin unter Bildung von Ammoniak. Blausäure und schweflige Säure werden von Nitrosoconiin reichlich aufgenommen, aber beim Erwärmen vollständig wieder ausgetrieben. Alkalien sind selbst in der Wärme ohne Wirkung. Beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Conylen (C_8H_{14}). Das Nitrosoconiin wirkt giftig, aber weniger energisch als Coniin. —

Bei der Oxydation des Coniins durch Salpetersäure, Chromsäure, Platinchlorid u. s. w., auch beim Verharzen der Base an der Luft, wird Buttersäure (4) und zwar Normalbuttersäure (16) gebildet. WISCHNEGRADSKY erhielt ausserdem durch Oxydation des Coniins eine stickstoffhaltige Säure, welche bei der Destillation mit Kalk Pyridin lieferte, anscheinend eine Pyridinmonocarbonsäure (17).

Durch sein Verhalten gegen Alkyljodide giebt sich das Coniin als secundäre Aminbase zu erkennen. Methyljodid addirt sich ihm zunächst zu dem jodwasserstoffsauren Salz der tertiären Base Methylconiin, welche ihrerseits mit weiterem Methyljodid das Jodid einer Ammoniumbase bildet. —

Methylconiin, $C_8H_{16}CH_3N$ (5), entsteht auch neben Aethylen durch Destillation einer concentrirten wässrigen Lösung der Methyläthylammoniumbase. Es soll mitunter einen Theil des käuflichen rohen Coniins ausmachen. Farbloses Oel, dem Coniin ähnlich riechend, leichter als Wasser, wenig darin löslich, in der Hitze noch weniger als in der Kälte.

Aethylconiin, $C_8H_{16}\cdot C_2H_5N$ (5). Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, in Wasser, namentlich in der Kälte etwas löslich. Sein salzsaures Salz bildet zerfliessliche Krystallnadeln. Mit den Chloriden von Gold, Platin und Quecksilber giebt es krystallisirbare Doppelsalze. Das Golddoppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln, die leicht zu einem rothgelben, krystallinisch erstarrenden Oel schmelzen. Das Platindoppelsalz kann durch Aether aus seiner alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt oder durch Verdunsten der Lösung im Vacuum gewonnen werden. Das Quecksilberdoppelsalz ist ein harziger, beim Erhitzen schmelzender Niederschlag. Das bromwasserstoffsaure Aethylconiin, welches auch direct aus Coniin und Aethylbromid entsteht, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Ebenso wurde das jodwasserstoffsaure Salz nur als unkrystallisirbarer Syrup gewonnen.

Dimethylconylammoniumhydroxyd, (6) $C_8H_{16}(CH_3)_2N\cdot OH$, wird durch Behandeln seines als Endprodukt aus Coniin und Jodmethyl entstehenden Jodids mit Silberoxyd erhalten. Es spaltet sich beim Erhitzen in Wasser und

Dimethylconiin, $C_8H_{15}(CH_3)_2N$ (6), eine flüchtige, bei 182° siedende Base von eigenthümlichem, kaum mehr an Coniin erinnerndem Geruch. Sie bildet mit Salzsäure und Platinchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches bei 100° ohne Zersetzung zu einer tief orangerothen Flüssigkeit schmilzt. Durch Methyljodid entsteht aus dieser tertiären Base das Trimethylconylammoniumjodid, $C_8H_{15}(CH_3)_3NJ$ (6), Es ist in Wasser und selbst in absolutem Alkohol äusserst leicht löslich und wird aus letzterer Lösung durch Aether als langsam erstarrendes Oel gefällt. Das durch Chlorsilber daraus gewonnene Chlorid giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, welches aus heissem Weingeist in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 100° fest bleibt. Das durch Silberoxyd aus dem Jodid gewonnene

Trimethylconylammoniumhydroxyd spaltet sich bei der Destillation zum Theil in Dimethylconiin und Methylalkohol, zum Theil in Trimethylamin und Conylen (C_8H_{14}).

Diäthylconylammoniumhydroxyd $C_8H_{16}(C_2H_5)_2N \cdot OH$ (5).

Das Jodid dieser Ammoniumbase entsteht aus Aethylconiin und Aethyljodid. Es bildet Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich sind. Das Chlorid giebt mit den Chloriden von Gold, Platin und Quecksilber Doppelsalze. Das Golddoppelsalz bildet einen schwefelgelben, anfangs halbflüssigen, dann krystallinisch erstarrenden Niederschlag. Das Platindoppelsalz wird durch sehr vorsichtiges Verdunsten seiner Lösung krystallinisch erhalten. Das Quecksilberdoppelsalz ist ein flockiger Niederschlag, in der Hitze löslich, beim Erkalten sehr kleine Krystalle bildend.

Methyläthylconylammoniumhydroxyd, $C_8H_{16}(CH_3)(C_2H_5)N \cdot OH$ (5). Aus dem Jodid, welches durch Behandeln von natürlichem Methylconiin mit Aethyljodid dargestellt war, wurde diese Base, gleich der vorigen, in Lösung als stark alkalische, bitter schmeckende Flüssigkeit erhalten. Ihr Jodid krystallisirt gut. Ebenso bildet sie mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure krystallisirbare Salze. Das Platindoppelsalz ist in Alkohol unlöslich und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen Octaëdern; das Golddoppelsalz bildet gelbe, bald krystallinisch werdende Flocken. Mit Quecksilberchlorid wurden zwei krystallisirbare Doppelsalze erhalten.

Conylen, C_8H_{14}, dieser bis jetzt nur als Derivat des Coniins bekannte Kohlenwasserstoff entsteht beim Erwärmen des Nitrosoconiins mit Phosphorsäureanhydrid (14, 15) neben einem schwer flüchtigen Oel und freiem Stickstoff. Er wurde ferner erhalten durch Erhitzen des Trimethylconylammoniumhydroxyds (6). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Siedep. 125°. Spec. Gew. 0,7607 bei 15°. Gefundene Dampfdichte 54,6—55,6, ($H_2 = 1$). Das Conylen ist nicht giftig.

Conylenbromid, $C_8H_{14}Br_2$ (14) entsteht beim Zusammenbringen weingeistiger Lösungen von Brom und Conylen in der Kälte und wird durch Wasserzusatz als blassgelbes, widerlich senfartig riechendes Oel vom spec. Gew. 1,568 gefällt. Durch gepulvertes Kaliumhydroxyd wird es unter heftiger Wärmeentwickelung zersetzt. Es entsteht Bromkalium und ein leichtes, farbloses Oel, welches nach der Rectification im Wasserstoffstrom zwischen 140 und 150° siedet und von Wertheim für Conylenoxyd, $C_8H_{14}O$, gehalten wird. Mit Silberacetat und Eisessig auf 120—140° erhitzt giebt das Conylenbromid:

Diacetylconylen, $C_8H_{14}(C_2H_3O)_2$ (15) als sauer reagirende, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 225°. Spec. Gew. 0,988 bei 18,2°. Bei der Destillation desselben mit gepulvertem Kaliumhydroxyd erhält man oberhalb 230° zuerst ein blassgelbes, ölartiges Produkt, dessen Analyse zur empirischen Formel $C_{16}H_{30}O_3$ führte, — später ein sehr dickflüssiges Destillat von der Zusammensetzung des Conylenalkohols, $C_8H_{14}(OH)_2$. Letzteres ist leichter als Wasser, darin unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether.

Constitution des Coniins. Den ersten auf die Constitution des Coniins bezüglichen Aufschluss lieferte die Untersuchung der durch Addition von Alkyljodiden daraus entstehenden Basen (5). Das Alkaloid erschien danach als ein secundäres Amin, sich ableitend vom Ammoniak durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch die zweiwerthige Gruppe C_8H_{16}. Einen tieferen Einblick gestattete die Beobachtung Wischnegradsky's (17), dass durch Oxydation des Coniins eine Pyridinmonocarbonsäure erhalten werden könne und die von Schotten, wonach das Conylurethan bei der Oxydation eine Säure $C_7H_{15}NO_2$ liefert (31), doch ist heute noch keine bestimmte Formulirung des Coniins möglich.

Von nur noch historischem Interesse ist die vermeintliche Synthese des Coniins durch Wasserabspaltung aus dem Dibutyraldin (Schiff, Ber. 1870, pag. 946). Die eingehendere Untersuchung der hierbei entstehenden, dem Coniin sehr ähnlichen Base $C_8H_{15}N$ (Schiff, Ber. 1872, pag. 43) zeigte namentlich dadurch, dass sie diese nunmehr »Paraconiin« genannte Base als eine tertiäre kennen lehrte, ihre Verschiedenheit von dem Coniin, bevor noch die Formelveränderung des letzteren die Möglichkeit einer Identität aufhob.

Conydrin. (Conhydrin) $C_8H_{17}NO$ Neben dem Coniin im Schierling vorkommende

Base, aus den Blüthen, Früchten und Blättern dieser Pflanze dargestellt. Sie wurde 1856 von WERTHEIM (8) entdeckt.

Darstellung (8, 7). Bei dem beschriebenen Verfahren der Coniingewinnung wird ein Theil des Conydrins bei starker Abkühlung aus der ätherischen Lösung des rohen Coniins in langen Nadeln abgeschieden, ein kleiner Theil geht beim Abdestilliren des Aethers mit diesem über, die Hauptmenge wird aus dem bei der Fractionirung des trocknen Rohconiins über 180° bleibenden Rückstand gewonnen. Das Conydrin wird schliesslich zwischen Fliesspapier gepresst und aus Aether umkrystallisirt. Aus 280 Kilo frischer Blüthen erhielt WERTHEIM 17 Grm., aus 336 Kilo frischer Früchte neben 700 Grm. Coniin reichlich 40 Grm. Conydrin.

Eigenschaften. Farblose perlmutterglänzende Blätter, schwach nach Coniin riechend, sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und auch in Wasser. Schmp. 120°. Siedep. 226°. Schon unter 100° sublimirt das Conydrin. Die Lösungen reagiren stark alkalisch, machen Ammoniak aus seinen Salzen frei und fällen Metallsalze. Das Conydrin ist weniger giftig, als das Coniin. Metallisches Natrium zersetzt geschmolzenes Conydrin unter Entwickelung von Wasserstoff. Das Conydrin ist, wie das Coniin, eine einsäurige, secundäre Aminbase.

Salze. Salzsaures Conydrin krystallisirt und ist sehr zerfliesslich. Sein Doppelsalz mit Platinchlorid bildet beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sehr schöne, grosse, hyacinthrothe Krystalle des rhombischen Systems.

Mit Aethyljodid giebt das Conydrin unter lebhafter Reaction das leicht lösliche, krystallisirbare jodwasserstoffsaure Salz des Aethylconydrins. Diese tertiäre Base, $C_8H_{16}(C_2H_5)ON$ bildet ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel, welches unzersetzt destillirbar ist und sich in Aether viel reichlicher löst, als das Conydrin. Mit Aethyljodid liefert sie das Jodid der betreffenden Ammoniumbase. Das daraus durch Silberoxyd abgeschiedene Diäthylconydrylammoniumhydroxyd, $C_8H_{16}(C_2H_5)_2ON\cdot OH$, besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Ammoniumbasen. Sein Jodid krystallisirt aus syrupdicker Lösung in kleinen, harten, stark glänzenden Krystallen. Das Chlorid krystallisirt langsam in dünnen Nadeln. Sein Platindoppelsalz bildet einen hell weingelben Niederschlag, der aus heissem Wasser leicht in schönen, orangerothen Krystallen des quadratischen Systems (10) erhalten wird.

Cicutin. Das mit säurehaltigem Wasser bereitete Extract der frischen Wurzel vom Wasserschierling (*Cicuta virosa* L.) soll nach POLEX (19) bei der Destillation mit Kalilauge ein alkalisch reagirendes Destillat liefern, welches die als Cicutin bezeichnete flüchtige Base enthält. Auch aus dem Kraut und den Früchten der Pflanze erhielt WITTSTEIN (20) auf ähnliche Weise alkalische Destillate. Nach VAN ANKUM (21) ist hingegen in der *Cicuta*-Wurzel kein Alkaloid vorhanden.

Cynapin. Die Hundspetersilie (*Aethusa cynapium* L.) soll nach FICINUS (22) eine in rhombischen Prismen krystallisirende, in Wasser und Weingeist lösliche, in Aether unlösliche, giftige Base enthalten, die mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bildet. WALZ (23) erhielt aus den reifen Früchten der Pflanze nach dem zur Gewinnung des Coniins dienenden Verfahren eine dem Coniin sehr ähnliche, vielleicht damit identische Base. Auch BERNHARDT (24) fand, dass bei der Destillation der Früchte mit Kalkmilch eine rothgelbe, ölartige, stickstoffhaltige Flüssigkeit von penetrantem Geruch erhalten wird, deren weingeistige Lösung stark alkalisch reagirt.

Pastinacin. Flüchtige Base, welche nach WITTSTEIN (25) in den frischen Früchten von *Pastinaca sativa* L. enthalten ist. Ohne dass dieselbe in reinem Zustande isolirt und näher untersucht wäre, hält ROGERS (26) sie für identisch mit einer später von ihm aus der Wurzel von *Sium latifolium* L. erhaltenen Base.

Oenanthin ist von GERDING (27) eine aus *Oenanthe fistulosa* L. erhaltene harzartige Masse genannt worden, die nach ihrem allgemeinen Verhalten ein unreines Alkaloid zu sein scheint.

Chaerophyllin nennt POLSTORFF (28) eine aus den Früchten von *Chaerophyllum bulbosa* L. durch Destillation mit Kalilauge zu gewinnende, nicht näher untersuchte flüchtige Base.

Araliaceae.

Hederin. Ein nicht näher untersuchtes Alkaloid, welches nach VANDAMME und CHEVALLIER (Journ. chim. méd. (2) 6, pag. 581) in dem Samen des Epheu (*Hedera Helix* L.) vorkommen soll.

Cucurbitaceae.

Trianospermin und *Trianospermitin* sind von PECKOLD (Arch. Pharm. (2) 113, pag. 104) zwei nicht näher untersuchte feste Alkaloide genannt worden, die sich neben einem als »Tayuyin« bezeichneten Bitterstoff in der Wurzel der brasilianischen Schlingpflanze *Trianosperma ficifolia* vorfinden soll.

Terebinthaceae.

Loxopterygin, $C_{26}H_{34}N_2O_2$ (?). In der Rinde von *Loxopterygium Lorentzii* GRIESEB., einem in der argentinischen Republik häufigen Baume, welcher dort als »*Quebracho colorado*« bekannt ist, sind nach HESSE (Ann. 211, pag. 274) in sehr geringer Menge zwei Alkaloide enthalten. Das eine derselben wird so leicht zersetzt, — anscheinend oxydirt, dass es nicht isolirt werden konnte. Es verwandelt sich bei jener Zersetzung in eine basische Substanz, deren Lösung in verdünnter Schwefelsäure eine prachtvoll blaue Farbe besitzt. Das zweite, stabilere wurde als Loxopterygin bezeichnet. Es wird durch Ammoniak in weissen, amorphen Flocken gefällt, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in kaltem Wasser lösen, sehr bitter schmecken und stark alkalisch reagiren. Schmp. 81°. In hoher Temperatur scheint sich Chinolin zu bilden.

Granateae.

Granatwurzel-Alkaloide. (TANRET, Compt. rend. 86, pag. 1270; 87, pag. 338; 88, pag. 716; 90, pag. 695). In der Wurzelrinde des Granatapfelbaums, *Punica granatum* L., entdeckte TANRET 1878 eine flüchtige, flüssige Base, die er Pelletierin nannte. Weitere Untersuchungen führten ihn zur Entdeckung von noch drei andern, das Pelletierin begleitenden flüchtigen Alkaloiden, welche Isopelletierin, Methylpelletierin und Pseudopelletierin genannt wurden. Nur das letztere ist fest.

Darstellung. Die grobgepulverte Rinde wird mit Kalkmilch gemischt und mit Wasser ausgezogen, die so erhaltene Flüssigkeit mit Chloroform und die Chloroformlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die eingedampfte Lösung der schwefelsauren Salze versetzt man mit überschüssigem doppelt kohlensaurem Natrium und schüttelt wieder mit Chloroform aus, welches Methylpelletierin und Pseudopelletierin aufnimmt. Der wässrigen Flüssigkeit fügt man dann Kalilauge hinzu, worauf beim Schütteln mit Chloroform das Pelletierin und das Isopelletierin in dieses übergehen. Den Chloroformlösungen entzieht man die betreffenden Alkaloide wieder mittelst verdünnter Schwefelsäure und trennt endlich einerseits das Methylpelletierin vom Pseudopelletierin, andererseits das Pelletierin vom Isopelletierin.

Die erstere Trennung gelingt durch wiederholte fractionirte Behandlung mit doppelt kohlensaurem Natrium und Chloroform, wobei zuerst das Methylpelletierin frei wird. Dasselbe wird schliesslich aus concentrirter Salzlösung durch Kaliumhydroxyd abgeschieden, über Pottasche entwässert und im Wasserstoffstrom destillirt.

Das Pseudopelletierin gewinnt man aus der wesentlich vom Methylpelletierin befreiten und eingedampften Flüssigkeit durch Behandeln mit Kalilauge und Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle.

Um andererseits das Pelletierin vom Isopelletierin zu trennen, lässt man das trockene Gemenge ihrer schwefelsauren Salze auf Fliesspapier an der Luft liegen, wobei das Salz des Isopelletierins zerfliesst, während Krystalle von schwefelsaurem Pelletierin zurückbleiben. Schliesslich werden auch diese Basen aus concentrirter Salzlösung abgeschieden und bei vermindertem Druck im Wasserstoffstrom destillirt.

Pelletierin, $C_8H_{15}NO$. Farblose Flüssigkeit, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme verharzt. Spec. Gew. 0,988 bei 0°. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Pelletierin unter theilweiser Zersetzung bei 195°, unter 100 Millim. Druck unzersetzt bei 125°. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Thln. Wasser und löst seinerseits etwa sein gleiches Gewicht Wasser. Mit Alkohol, Aether und Chloroform ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es wirkt linksdrehend. Für das schwefelsaure Salz wurde $(\alpha)_D = -30°$ gefunden.

Isopelletierin. Optisch inactiv. Im Uebrigen in seinen äusseren Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen, Siedepunkt, durchaus dem Pelletierin gleichend, mit welchem es isomer ist.

Methylpelletierin, $C_9H_{17}NO$. Flüssig. Bei 12° in 25 Thln. Wasser löslich, sehr leicht in

Alkohol, Aether und Chloroform. Siedep. 215°. Rechtsdrehend. Die Salze sind äusserst hygroskopisch. Für das salzsaure Salz wurde $(\alpha)_D = + 22°$ gefunden.

Pseudopelletierin, $C_9H_{15}NO$. Fest, aus Aether oder Chloroform in langen Prismen krystallisirend. Schmp. 46°. Siedep. 246°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform.

Pomaceae.

Pyrarin. Nach ZANON (Ann. 24, pag. 240) in der Rinde von *Pyrus Aria* EHRH. enthaltene eigenthümliche Base, welche als gelbe, in Wasser lösliche, in Aether unlösliche, alkalisch reagirende, nicht krystallinische Masse beschrieben wird.

Leguminosae.*)

Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$. Flüchtige, sauerstoffreie Base aus *Spartium scoparium* L., 1851 von STENHOUSE (1) entdeckt. STENHOUSE fand die Zusammensetzung $C_{7\frac{1}{2}}H_{13}N$; GERHARDT schlug die Formel $C_8H_{13}N$ vor; MILLS (2) bestätigte die von STENHOUSE gefundene Zusammensetzung und verdoppelte die Formel zu $C_{15}H_{26}N_2$.

Darstellung. Das mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereitete Extract der Pflanze wird mit Natronlauge destillirt, so lange das Destillat alkalisch reagirt. Letzteres übersättigt man mit Salzsäure, dampft fast zur Trockne und destillirt den Rückstand mit festem Kaliumhydroxyd. Es entweicht zuerst Ammoniak, dann geht die ölige Base über. Diese wird mit Natrium im Wasserstoffstrom mässig erwärmt und endlich für sich rectificirt (2). 75 Kilo der Pflanze lieferten ca. 22 CC. Sparteïn.

Eigenschaften, Farbloses, an der Luft allmählich sich bräunendes, dickflüssiges Oel von schwachem, an Anilin erinnerndem Geruch, äusserst bitterem Geschmack und stark narkotischer Wirkung. Schwerer als Wasser. Siedep. 288°. In Wasser ist es nur wenig löslich und wird aus der stark alkalisch reagirenden Lösung durch Kochsalz wieder ausgeschieden.

Die einfachen Salze sind meistens nicht oder schwer krystallisirbar.

Das Platindoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ (1, 2), ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus heisser Salzsäure in schönen, rhombischen Prismen krystallisirt.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$ (2), krystallisirt aus heisser Salzsäure in gelben, glänzenden Blättchen, die sich in Wasser und Weingeist sehr schwer lösen.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ (1), wird aus heisser Salzsäure in glänzenden Prismen des rhombischen Systems erhalten.

Die Zinkdoppelsalze, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$ (2) und $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HJ \cdot ZnJ_2$ krystallisiren in Nadeln. Aus Lösungen von Kupferchlorid und von essigsaurem Blei fällt Sparteïn Niederschläge, welche das Alkaloid enthalten. —

Aethylsparteïn. Das Sparteïn ist ein tertiäres Diamin. Wird es mit Aethyljodid auf 100° erhitzt, so entsteht das beim Erkalten in Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser und heissem Weingeist leicht lösliche Aethylsparteïnjodid — $C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2J_2$, welches von Kalilauge nicht angegriffen wird. Durch Silberoxyd erhält man daraus die freie Ammoniumbase

*) 1) STENHOUSE, Ann. 78, pag. 15. 2) MILLS, Ann. 125, pag. 71. 3) HUSEMANN u. MARMÉ, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 161. 4) HUSEMANN, N. Jahrb. Pharm. 31, pag. 1. 5) CASSOLA, Ann. 13, pag. 308. 6) EICHHORN, Ann. d. Landwirthsch. 23, pag. 272. 7) Ders., Landwirthsch. Vers.-Stat. 9, pag. 272. 8) SIEWERT, Ebend. 12, pag. 306, 321. 9) BEYER, Ebend. 10, pag. 518; 14, pag. 161. 10) BAUMERT, Ber. 1881, pag. 1150. 11) Ders., Ber. 1881, pag. 1321. 12) Ders., Ber. 1881, pag. 1880, 1882. 13) Ders., Ber. 1882, pag. 631, 634. 14) H. SCHULZ, Landwirthsch. Jahrb. 1879, pag. 37. 15) LIEBSCHER, Ber. des landwirthsch. Instit. Halle 1880. Heft 2. 16) CAMPANI, Ber. 1881, pag. 2253. 17) BETTELLI, Ebend. 18) GALLOIS u. HARDY, Pharm. J. Trans. (3) 7, pag. 77. 19) JOBST u. HESSE, Ann. 129, pag. 115. 20) HOLMES, Pharm. J. Trans. (3) 9, pag. 913. 21) HESSE, Ann. 141, pag. 82. 22) MAYER, Chem. news 12, pag. 100. 23) HARNACK u. WITKOWSKI, Arch. experim. Pathol. 1876, pag. 401. 24) VÉE, Viertelj. Pharm. 15, pag. 1. 25) HESSE, Pharm. Zeitung 1877, pag. 177. 26) PETIT, Compt. rend. 72, pag. 569. 27) DUQUESNEL, Pharm. J. Trans. (3) 5, pag. 847. 28) POEHL, Russ. Zeitschr. Pharm. 17, pag. 385. 29) DUQUESNEL, Medic. Centralbl. 1872, pag. 704. 30) WOOD, Americ. Journ. Pharm. (4) 50, pag. 283.

$C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2(OH)_2$. Das salzsaure Salz derselben bildet mit Platin- und Zinkchlorid krystallinische Doppelsalze. Die Ammoniumbase liefert bei weiterer Behandlung mit Aethyljodid das aus Weingeist krystallisirbare Diäthylsparteïnjodid $C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2J_2$, aus welchem durch Silberoxyd eine stark alkalische Lösung der diäthylirten Ammoniumbase $C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2(OH)_2$ erhalten wird. Das nicht krystallisirbare salzsaure Salz derselben giebt mit Platinchlorid ein aus Alkohol krystallisirbares Doppelsalz.

Zersetzungen (1). Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Sparteïn zersetzt. Erhitzt man die Base mit rauchender Salpetersäure und fügt Wasser hinzu, so scheiden sich braune Flocken aus, und das Filtrat giebt mit Chlorkalk erhitzt Chlorpikrin, beim Destilliren mit Kalilauge eine flüchtige Base. Brom verwandelt das Sparteïn unter starker Erhitzung in ein braunes Harz.

Cytisin $C_{20}H_{27}N_3O$ (3, 4). Giftiges Alkaloid des Goldregens, *Cytisus Laburnum* L., 1864 von HUSEMANN und MARMÉ entdeckt. Es findet sich namentlich in den reifen Samen der genannten, sowie mehrerer anderer *Cytisus*-Arten. In kleinerer Menge wurde es auch in den unreifen Schoten und den Blüthen, spurweise auch in den Blättern von *C. Laburnum* gefunden. —

CHEVALLIER und LASSAIGNE (Journ. de Pharm. 4, pag. 340; 7, pag. 235) hatten schon 1818 den Namen Cytisin einer aus Goldregensamen gewonnenen extractförmigen, angeblich stickstofffreien Masse beigelegt. Das als Begleiter des Cytisins von diesem unterschiedene Laburnin (3) hat sich später als unreines salpetersaures Cytisin erwiesen (4).

Darstellung. Die zerstossenen reifen Samen werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt extrahirt, der Auszug mit Kalk nahezu neutralisirt und die colirte Flüssigkeit mit Bleiessig ausgefällt. Das fast farblose Filtrat befreit man mit Schwefelsäure vom Blei, übersättigt die Lösung schwach mit Soda, dampft stark ein und fällt mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird sofort mit Bleioxyd eingetrocknet, der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat zur Syrupsconsistenz eingedampft, mit Salpetersäure übersättigt und mit dem 6 bis 8fachen Volumen absolutem Alkohol versetzt, worauf sich zuerst eine harzige Masse, dann aus der davon klar abgegossenen Flüssigkeit binnen einigen Tagen das salpetersaure Cytisin in grossen Krystallen abscheidet. Das mehrfach aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirte trockne Salz wird mit heisser, äusserst concentrirter, in der Kälte erstarrender Kalilauge erhitzt, bis sich an der Oberfläche das Cytisin als klare, ölige Schicht abscheidet, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach nochmaligem Umschmelzen mit wässrigem Kaliumhydroxyd wird das mechanisch davon getrennte Alkaloid in eine Atmosphäre von Kohlensäure gebracht, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung verdampft.

Eigenschaften. Weisse, strahlig krystallinische, geruchlose Masse von etwas bitterem zugleich schwach kaustischem Geschmack und stark alkalischer Reaction. In jedem Verhältniss in Wasser löslich, fast ebenso leicht in Weingeist, aber unlöslich in reinem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 154,5°. In wenig höherer Temperatur lässt sich das Cytisin, namentlich im Wasserstoffstrom, in langen, biegsamen Nadeln oder Blättchen sublimiren.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure löst farblos. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas Salpetersäure orangegelb, mit dichromsaurem Kalium gelb, dann braun, endlich grün. Concentrirte Salpetersäure löst in der Kälte farblos, beim Erwärmen tritt orangegelbe Färbung ein. Die Lösungen der Cytisinsalze werden selbst bei sehr grosser Verdünnung durch Jod-Jodkalium dunkel braunroth, durch Bromwasser orangegelb gefällt. Kaliumquecksilberjodid fällt weiss, Phosphormolybdänsäure in saurer Lösung gelb, Pikrinsäure hellgelb, grossblättrig krystallinisch. Durch Gerbsäure wird die freie Base oder die mit Soda versetzte Lösung eines Salzes weissflockig gefällt.

Salze. Das Cytisin gehört zu den stärksten Pflanzenbasen. Es fällt Metalloxyde und treibt schon in der Kälte Ammoniak aus seinen Salzen aus. Es bildet neutrale Salze mit 2 Mol. und saure mit 4 Mol. einbasischer Säuren. Die Salze sind mit Ausnahme des salpetersauren zerfliesslich und nur schwierig krystallisirbar, so namentlich die Salze mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure.

Das neutrale salzsaure Salz lässt sich im festen Zustande nicht darstellen. Das saure salzsaure Cytisin $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 4HCl + 3H_2O$ erhält man beim Verdunsten der stark salz-

sauren Lösung im Vacuum als weisse, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwerer lösliche Krystallmasse.

Salpetersaures C., $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 2NO_3H + 2H_2O$, krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, derben, wasserklaren, monoklinen Prismen, die bei 100—110° das Krystallwasser verlieren und undurchsichtig werden. Sehr leicht löslich in heissem, mässig leicht in kaltem Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Das Salz reagirt sauer.

Platindoppelsalz, $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangegelber, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, in kaltem Wasser schwer, in heissem, besonders salzsäurehaltigem Wasser leichter löslich, daraus in dunkelgelben Nadeln krystallisirend. Sehr schwer löslich im Alkohol und namentlich in Aether.

Ein saures Platindoppelsalz, $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4$, scheidet sich aus der eingedampften sauren Mutterlauge der vorigen Verbindung in hellgelben, warzenförmigen Krystallgruppen ab.

Das Golddoppelsalz, $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, ist ein schwer löslicher, hellgelber, anfangs flockiger, später in ein Haufwerk feiner Nadeln übergehender Niederschlag. Durch Quecksilberchlorid werden selbst concentrirte Lösungen von Cytisinsalzen nicht gefällt, aus der Lösung der freien Base wird aber die sehr schwer lösliche Verbindung $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 2HgCl_2$ erhalten, die unter Wasser allmählich krystallinisch wird.

Lupinenalkaloide. Als Lupinin ist zuerst von CASSOLA (5), eine vielleicht alkaloidhaltige jedenfalls nicht einheitliche, bittere Substanz aus den Samen der gelben Lupine (*Lupinus luteus* L.) bezeichnet worden. EICHHORN (7), legte die Bezeichnung einem aus den Samen der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius* L.) isolirten Alkaloid bei, welches er früher (6), auch in den Samen von *L. luteus* und *L. albus* L., beobachtet hatte. Er erhielt es als gelbe, amorphe, gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Masse, welche ein krystallisirbares schwefelsaures Salz lieferte.

SIEWERT (8) stellte das Vorkommen verschiedener flüchtiger Basen in dem Samen der gelben und blauen Lupine fest. Die Basen der ersteren hielt er anfänglich für Methylconiin, Conydrin und Methylconydrin. Später gelangte er zu dem Resultat, dass der Bitterstoff der Lupinen der Hauptmenge nach aus einer bei 261° siedenden krystallisirbaren Base $C_{10}H_{21}NO$ bestehe, dass der bei 306—307° siedende Theil der Basen wahrscheinlich die Basen $C_7H_{15}NO$ und $C_8H_{17}NO$ enthalte, dass ausserdem in der gelben aber nicht in der blauen Lupine Dimethylconydrin (Siedep. 221—235°) vorkomme, dagegen das Vorkommen von Coniin und Methylconydrin in den Lupinensamen zweifelhaft bleibe.

BEYER (9), wurde zur Annahme von zwei Lupinenalkaloiden von der Zusammensetzung $C_{10}H_{22}NO_2$ und $C_{17}H_{36}N_2O_2$ geführt. Nach der Untersuchung von H. SCHULZ (14), enthalten die Samen der gelben Lupine eine sehr gut krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Base $C_{10}H_{21}NO_2$, welche bei 69,5° schmilzt, bei 269—270° siedet und aus ihren Salzen nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Kalilauge abgeschieden wird, ferner zwei flüssige Basen $C_8H_{17}NO$ und $C_7H_{15}NO$, von denen nur die erstere durch Ammoniak frei gemacht wird. BAUMERT (10—13), hat aus einem von LIEBSCHER (15) in grösserer Quantität dargestellten Gemenge von Lupinenbasen zunächst das niedrigst siedende, krystallisirbare Alkaloid rein dargestellt und näher untersucht. Er lässt diesem Alkaloid, für welches er die Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2$ fand, den Namen Lupinin. (SCHULZE und BARBIERI haben denselben Namen einem aus der Lupine gewonnenen Glykosid beigelegt. Ber. 1878 pag. 2200.) Aus den Samen von *Lupinus albus* sind noch von CAMPANI (16) und von BETTELLI (17), Alkaloide dargestellt worden.

Lupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_2$, (10—14), farblose Krystalle des rhombischen Systems, von fruchtartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack, bei 67—68° schmelzend, bei 255—257° im Wasserstoffstrom unzersetzt siedend. Das Lupinin ist eine zweisäurige Base, die Ammoniak aus seinen Salzen austreibt.

Salze (10). Salzsaures Lupinin, $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Leicht lösliche, grosse, glashelle Krystalle des rhombischen Systems. Salpetersaures L., $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2NO_3H$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle des rhombischen Systems.

Schwefelsaures L., $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot SO_4H_2$. Zerfliessliche Prismen. Pikrinsaures L. in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln.

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Wohlausgebildete, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Krystalle.

Golddoppelsalz, $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, federartig vereinigte Nadeln, schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Das Lupinin ist eine tertiäre Aminbase. Mit Aethyljodid erhitzt bildet es das

Aethyl-Lupininammoniumjodid, $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5J$ (11), welches in hexagonalen Blättchen krystallisirt, durch Kalilauge nicht zersetzt wird und bei der Behandlung mit Silberoxyd die freie Ammoniumbase liefert. Das salzsaure Salz derselben bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen und giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid krystallisirbare Doppelsalze. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° wird aus dem Lupinin kein Methyl abgespalten, das Lupinin aber in Anhydrolupinin, $C_{21}H_{38}N_2O$, und Dianhydrolupinin, $C_{21}H_{36}N_2$, (Ber. 1882, pag. 2745) übergeführt (12). Das Anhydrolupinin bildet sich auch beim Erhitzen des Lupinins mit Phosphorsäureanhydrid auf etwa 190° (13). Es bildet ein aus Wasser in schönen, rothen, quadratischen Tafeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Natrium löst sich in geschmolzenem Lupinin unter Wasserstoffentwicklung auf. Die entstehende Verbindung wird durch Wasser in Lupinin und Natriumhydroxyd zersetzt (13).

Erythrophleïn (18). Aus der Rinde von *Erythrophlaeum guineense*, welche in Senegambien für Gottesurtheile und zum Vergiften der Pfeile benutzt wird, isolirten GALLOIS und HARDY 1876 dieses Alkaloid, indem sie die Rinde mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirten, den Verdampfungsrückstand des Auszugs in Wasser aufnahmen und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak das Alkaloid durch Essigäther ausschüttelten. Farblos, krystallinisch, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht in Weingeist und Essigäther. Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz sind krystallisirbar. Mit Schwefelsäure und übermangansaurem Kalium färbt sich das Erythrophleïn violett. In Rinde, Früchten und Blättern von *E. coumenga* ist dasselbe, oder ein ähnliches Alkaloid enthalten.

Physostigmin (Eserin). Von JOBST HESSE (19) 1864 in den Calabarbohnen, den Samen des in Ober-Guinea wachsenden *Physostigma venenosum* BALF entdeckt. Es ist nur in den Cotyledonen enthalten. Eine mehr cylinderförmige Art der Calabarbohne, welche von *Mucuna cylindrosperma* WELWITSCH (nach *Holmes Physostigma cylindrospermum*) abstammt, scheint dasselbe Alkaloid noch reichlicher zu enthalten (20).

Die Zusammensetzung entspricht nach HESSE (21) der Formel $C_{15}H_{21}N_3O_2$.

Darstellung (21—23). Das frisch bereitete weingeistige Extract der Calabarbohnen wird mit überschüssiger Sodalösung vermischt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, die wässrige Flüssigkeit mit doppelt kohlensaurem Natrium übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt, welcher dann, wenigstens nach mehrmaliger Wiederholung der letzteren Operation, beim Verdunsten das reine Alkaloid hinterlässt (21).

Eigenschaften. Fast farbloser, schliesslich zu einer spröden Masse eintrocknender Firniss. Die Masse erweicht schon bei 40° und ist bei 45° ganz flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in kaltem Wasser. Linksdrehend (28). Geschmacklos. Reaction stark alkalisch. VÉE (24) macht die von keiner Seite bestätigte Angabe, dass das Physostigmin (von ihm Eserin genannt) sich in farblosen, bei 69° schmelzenden, rhombischen Blättchen krystallisirt erhalten lasse. HESSE (25) hält die beobachteten Krystalle für alkaloidhaltiges Physosterin.

Reactionen. Concentrirte Salpetersäure löst mit gelber, concentrirte Schwefelsäure ebenfalls mit gelber, aber bald in Olivengrün übergehender Farbe. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Gerbsäure eine röthlich weisse, flockige Fällung, mit Quecksilberchlorid bei nicht zu grosser Verdünnung einen röthlich weissen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, mit Goldchlorid einen bläulichen Niederschlag, der bald Gold ausscheidet. Platinchlorid fällt nicht. Phosphorwolframsäure fällt saure Physostigminlösungen rein weiss. Chlorkalklösung färbt zunächst intensiv roth, weiterer Zusatz wirkt wieder bleichend. Neutralisirt man die Base mit verdünnter Schwefelsäure, setzt überschüssiges Ammoniak hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit successive roth, rothgelb, grün und schliesslich blau. Beim Abdampfen bleibt ein prachtvoll blauer, krystallisirbarer Farbstoff zurück (26). Für die Erkennung kleiner Mengen Physostigmins kann die Verkleinerung der Pupille benutzt werden,

welche das Alkaloid bei äusserlicher Application auf die Conjunctiva des Auges bewirkt. Aus der concentrirten Lösung seines essigsauren Salzes wird das Physostigmin durch Ammoniak oder kohlensaure Alkalien in farblosen, aber fast augenblicklich roth werdenden Oeltropfen ausgeschieden. Bei Anwendung von doppeltkohlensauren Alkalien bleiben die Tropfen länger farblos. Beim Erhitzen auf 100° nimmt namentlich das feuchte Alkaloid eine röthliche Färbung an und giebt dann mit Säuren rothe Lösungen. Auch die zunächst farblosen Salzlösungen färben sich bald roth, — sehr schnell beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali oder Barytwasser. Die Ursache der rothen Färbungen ist die Bildung eines als Rubreserin bezeichneten Oxydationsproducts, welches in Chloroform aufgenommen und daraus in Krystallen gewonnen werden kann (29).

Salze. Das Physostigmin neutralisirt die Säuren vollständig. Die Lösungen der Salze sind, wie das freie Alkaloid, geschmacklos. Die Darstellung der festen, löslichen Salze stösst wegen der leicht eintretenden Zersetzung auf Schwierigkeiten. Relativ beständig ist selbst in Lösung das bromwasserstoffsaure Salz, welches sich in fast farblosen Krystallen erhalten lässt (27).

Jodwasserstoffsaures Ph. = Quecksilberjodid, $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$ (21, 23), wird durch Kaliumquecksilberjodid als röthlich weissser Niederschlag erhalten, der bei 70° schmilzt, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und namentlich in Weingeist ist.

Calabarin. HARNACK u. WITKOWSKI wurden 1876 durch physiologische Versuche, welche sie mit Calabarpräparaten an Fröschen vornahmen, auf dieses zweite Alkaloid der Calabarbohnen hingewiesen und stellten darauf aus letzterem eine reine Lösung des in fester Form nicht bekannten Alkaloids dar (23). Die bei der Darstellung des Physostigmins mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit Bleiessig und Ammoniak ausgefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und das davon aufgenommene Calabarin aus schwefelsaurer, wässriger Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt. Nach Zerlegung des Niederschlags mit Baryt und Beseitigung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure resultirte eine sich röthlich färbende Lösung der freien Base. Das Calabarin ruft bei Fröschen, ganz ähnlich wie das Strychnin, Tetanus hervor, während das Physostigmin Lähmung des Gehirns und Rückenmarks bewirkt. Ausserdem unterscheidet sich das Calabarin vom Physostigmin dadurch, dass es in Aether unlöslich ist, dass der durch Kaliumquecksilberjodid entstehende Niederschlag sich in Alkohol nicht löst (23) und dass Calabarinsalze durch metawolframsaure Salze gefällt werden (28). Das Calabarin ist stärker linksdrehend, als das Physostigmin (28). Es zersetzt sich weniger leicht als dieses, so dass Calabarpräparate nach längerer Zeit zuweilen nur noch die Calabarinwirkung zeigen (28).

Sophorin. Flüssiges Alkaloid aus den Bohnen der in Texas wachsenden *Sophora speciosa*, 1878 von WOOD entdeckt (30). Das mit Alkohol durchfeuchtete Pulver der Bohnen wird nach einigen Stunden mit salzsäurehaltigem Wasser macerirt, der eingeengte Auszug mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der Chloroformlösung wird das Alkaloid in salzsaure Lösung übergeführt, diese Lösung zum Syrup verdampft, dieser mit Alkohol behandelt, die klare alkalische Flüssigkeit verdunstet, das zurückbleibende unreine salzsaure Salz mit überschüssiger Soda und Chloroform behandelt und diese letzte Operation mit dem wieder in Salzsäure gelösten Alkaloid wiederholt, bis es beim Verdunsten des Chloroforms rein zurückbleibt. Stark alkoholische, gewöhnlich etwas bräunliche Flüssigkeit, löslich in Wasser und besonders leicht in Chloroform, weniger in Aether.

Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz krystallisiren gut. Eisenchlorid giebt mit ersterem eine tief blutrothe Färbung.

Anhang:

Leichenalkaloide.*)

In verwesenden Leichentheilen bilden sich häufig verschiedene, theils flüchtige, theils nicht flüchtige organische Basen, für welche SELMI die Bezeichnung »Ptomaïne« eingeführt hat.

*) 1) HAGER, Chem. Centralbl. 1875, pag. 134. 2) ZÜLZER u. SONNENSCHEIN, Berl. klin. Wochenschr. 1869, No. 12. 3) SELMI, Ber. 1873, pag. 142. 4) SCHWANERT, Ber. 1874,

Ueber ihre chemische Natur ist fast nichts bekannt. Eine besondre Beachtung verlangen sie wegen der Möglichkeit einer Verwechslung mit giftigen Pflanzenalkaloiden, wenn solche bei gerichtlichen Analysen in verwesten Leichentheilen aufzusuchen sind. Zum ersten Male wurde eine derartige durch Fäulniss in Leichentheilen entstandene Base 1865 von MARQUARDT wahrgenommen (1). Er beschrieb sie als eine dem Coniin ähnliche Flüssigkeit. HAGER (1) hielt es nach den von ihm beobachteten Eigenschaften für wahrscheinlich, dass sie ein Gemisch von Amylamin und Caprylamin sei und sich durch weitere Fäulniss aus Leucin gebildet habe. (Aus Theilen einer zwei Monate lang beerdigt gewesenen Leiche, die massenhaft Leucin enthielten, wurde eine flüchtige Base abgeschieden, die sich durch die Carbylaminprobe als ein primäres Amin auswies und in der That nach allen ihren Eigenschaften für Amylamin gehalten werden musste. O. JACOBSEN).

Eine krystallisirbare Base wurde zuerst von ZÜLZER u. SONNENSCHEIN (2) aus putriden Flüssigkeiten isolirt. Sie ähnelte in ihren äusseren Eigenschaften, sowie durch ihre mydriatische Wirkung dem Atropin und Hyoscyamin. Seitdem sind von vielen Seiten Leichenalkaloide beobachtet worden. SELMI (3) beschrieb zunächst eine Substanz, welche die allgemeinen Alkaloidreactionen zeigte, stark reducirend wirkte und sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure violettroth färbte. SCHWANERT (4) isolirte aus gefaulten menschlichen Leichentheilen eine flüchtige, flüssige Base, deren Geruch an Propylamin erinnerte und in deren schmutzig gelbem Platindoppelsalz 31,35 % Platin gefunden wurde. (Für dasjenige des Amylamins berechnen sich 33,6 %). Ein dem Coniin ähnliches, aber nicht flüchtiges und nicht giftiges Alkaloid aus faulen Leichentheilen wurde von LIEBERMANN (8) beschrieben. Dasselbe wurde nicht nur aus alkalischer, sondern auch aus saurer Lösung von Aether aufgenommen. Vergl. (11) RÖRSCH u. FASSBENDER (5) erhielten bei einer gerichtlichen Untersuchung eine nicht krystallisirbare, alkaloidartige Substanz, die auch aus saurer Lösung durch Aether aufgenommen wurde, und welche sie für einen normalen Bestandtheil der Leber hielten. Sie fanden dieselbe auch in frischer Ochsenleber. GUNNING (5) gewann ebenfalls eine derartige Substanz aus gesunder, gekochter Leber. Auch SELMI (3) erhielt sein oben erwähntes Alkaloid nicht nur aus gefaulten, sondern in geringerer Menge auch aus frischen Eingeweiden.

Diese Angaben, dass gewisse organische Basen nicht erst durch die Fäulniss entstehen, sondern bereits als normale Bestandtheile in den frischen Leichentheilen enthalten seien, erinnern an die schon 1866 von BENCE JONES u. DUPRÉ gemachte Beobachtung, wonach in allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers eine alkaloidartige Substanz, »animalisches Chinoidin« enthalten sein soll, deren saure Lösungen eine starke blaue Fluorescenz zeigen (6, 7). Dem gegenüber ist allerdings darauf hinzuweisen, dass bei sehr zahlreichen Untersuchungen frischer Leichentheile auf Alkaloide durchaus keine solche basische Substanzen gefunden wurden. Dass durch Fäulniss von Eiweissstoffen (Eieralbumin) alkaloidartige Körper entstehen können, wurde von SELMI (9, 10) durch besondere Versuche festgestellt. Sie erwiesen sich als verschieden je nach den Bedingungen, unter welchen die Fäulniss des Albumins stattfand. Aus einem im lebenden menschlichen Organismus entstandenen eitrigen Abscess isolirte SPICA (12) vier giftige Basen. Nach SELMI (13, 14), der sich mit der Untersuchung der Leichenalkaloide besonders eingehend beschäftigt hat, wirken einige derselben auf

pag. 1332. 5) RÖRSCH u. FASSBENDER, Ber. 1874, pag. 1064. 6) BENCE JONES u. DUPRÉ, Proc. Roy. Soc. 15, pag. 73. 7) DUPRÉ, Ber. 1874, pag. 1491. 8) LIEBERMANN, Ber. 1876, pag. 151. 9) SELMI, Ber. 1880, pag. 206. 10) Ders., Ber. 1881, pag. 2254. 11) v. GELDER, Arch. Pharm. 214, pag. 331. 12) SPICA, Gazz. chim. Ital. 10, pag. 492. 13) SELMI, Monit. scientif. (3) 8, pag. 499. 14) Ders., Sulle ptomaine. Bologna 1878. 15) SOLDAINI, Ber. 1882, pag. 542. 16) SELMI, Gazz. chim. Ital. 9, pag. 35. 17) Ders., Ber. 1876, pag. 196. 18) FINOCCHI, Ber. 1881, pag. 2602. 19) HUSEMANN, Arch. Pharm. 216, pag. 169; 217, pag. 327; 219, pag. 415. 20) BROUARDEL u. BOUTMY, Compt. rend. 92, pag. 1056. 21) SPICA, Gazz. chim. Ital. 11, pag. 486. 22) MORIGGIA, Ebend. 1876, pag. 319. 23) LOMBROSO, Compt. rend. 81, pag. 1041. 24) BRUGNATELLI u. ZENONI, Gazz. chim. Ital. 1876, pag. 240. 25) SELMI, Ber. 1878, pag. 1838. 26) Ders., Ber. 1881, pag. 119. 27) Ders., Ber. 1880, pag. 2440. 28) Ders., Arch. Pharm. 219, pag. 276.

Jodsäure, Goldchlorid u. s. w. stark reducirend. Einige sind flüchtig, andre nicht. Von letzteren lösen sich einige in Aether, andre nicht in Aether, aber in Amylalkohol, während noch andre in beiden Lösungsmitteln unlöslich sind, Die Ptomaïne geben mit fast allen allgemeinen Alkaloid-Fällungsmitteln Niederschläge, einige auch mit Platinchlorid, Cyansilberkalium und dichromsaurem Kalium. Mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure geben mehrere derselben krystallisirte Verbindungen, die zum Theil den entsprechenden Verbindungen von Pflanzenalkaloiden durchaus ähnlich sind. An einigen Ptomaïnen beobachtet man einen eigenthümlichen Geruch, sowie einen scharfen, abstumpfenden, zuweilen auch bitteren Geschmack. Die Ptomaïne sind zum Theil sehr heftig wirkende Gifte, bewirken vorübergehende Erweiterung der Pupille, convulsivische Bewegungen und starke Contraction des Herzens nach dem Tode. Andre greifen den thierischen Organismus nicht an. Von allgemeineren Farbenreactionen werden hervorgehoben: eine rothviolette Färbung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure und Schwefelsäure in der Wärme, eine rothe Färbung mit Schwefelsäure und Bromwasser, eine goldgelbe Farbe, welche nach dem Erwärmen mit Salpetersäure durch Kalilauge hervorgerufen wird. Im Allgemeinen werden die Ptomaïne an der Luft leicht unter Braunfärbung zersetzt.

Ein Versuch, aus den flüchtigen Leichenalkaloiden chemische Individuen von bestimmtem Siedepunkt zu isoliren, führte bisher nicht zum Ziel (15).

Die Aehnlichkeit mancher Ptomaïne mit gewissen Pflanzenalkaloiden gebietet bei der gerichtlichen Nachweisung der letzteren in Leichentheilen die äusserste Vorsicht. Aus Leichentheilen sowohl wie aus gefaultem Eiweiss (9, 10) ist ein Alkaloid erhalten worden, welches nach seinem Geruch mit Coniin verwechselt werden könnte. Aus Gehirn und Leber des Menschen und des Ochsen gewann SELMI ein Alkaloid, welches sich, ähnlich dem Morphin, mit Eisenchlorid bläulich färbte, übrigens nicht giftig wirkte (17). Dasselbe glich durchaus einem aus den grünen Fruchtkapseln von *Papaver Rhoeas* abgeschiedenen Alkaloid, mit dem es vielleicht identisch war. Ein andres Ptomaïn vermochte FINOCCHI (18) bei genauer Vergleichung nicht von dem Oleandrin zu unterscheiden. Auch physiologische Versuche schützen keineswegs immer vor Täuschung, abgesehen davon, dass die physiologische Wirkung mancher Ptomaïne diejenige der etwa gleichzeitig vorhandenen Pflanzenalkaloide beeinträchtigen kann. Eine von SELMI bei der Fäulniss von Eieralbumin erhaltene Base (9, 16) sowie eine von den vier Basen, welche SPICA (12) aus einem eitrigen Abscess isolirte, zeigten eine ähnliche physiologische Wirkung, wie das Curarin. Die von ZÜLZER u. SONNENSCHEIN (2) aus anatomischer Macerationsflüssigkeit gewonnene krystallisirte Base äusserte ähnliche physiologische Wirkungen, wie das Atropin. Aus verdorbenem Mais wurde eine anscheinend durch Fäulniss von Eiweissstoffen entstandene Substanz abgeschieden, welche, ähnlich wie Strychnin, tetanisirend wirkte, sich auch mit Schwefelsäure und oxydirenden Mitteln vorübergehend himmelblau oder violett färbte (24). Verwechslungen von Ptomaïnen mit Pflanzenalkaloiden, so mit Delphinin und selbst mit Morphin, sind bei gerichtlichen Untersuchungen thatsächlich vorgekommen (14, 19).

Ein allgemeines Merkmal zur Unterscheidung der Ptomaïne von Pflanzenalkaloiden ist nicht bekannt. Die vorgeschlagene Reaction mit Ferridcyankalium (20) kann keine Entscheidung herbeiführen, da einerseits viele Pflanzenalkaloide auf das genannte Reagens ebensowohl reducirend wirken, wie die Ptomaïne (21), andrerseits für die letzteren jene Reaction nicht als eine ausnahmslose constatirt ist. Man ist darauf angewiesen, die aus Leichentheilen isolirten Pflanzenalkaloide möglichst rein darzustellen und möglichst viele vergleichende Reactionen damit anzustellen. Die sorgfältige Reinigung dient nicht nur dazu, durch Entfernung färbender Verunreinigungen die characteristischen Reactionen des betreffenden Alkaloids unzweideutiger hervortreten zu lassen, sondern bietet auch den Vortheil, dass während der üblichen Reinigungsoperationen etwa beigemengte Ptomaïne zersetzt und unschädlich gemacht zu werden pflegen (22).

SELMI hat gefunden, dass Arsen und Phosphor in basische Substanzen eingehen können, die sich im Organismus bilden. Nachdem er früher aus zwei Leichen, welche arsenige Säure enthielten, ein krystallisirbares, giftiges, aber arsenfreies Leichenalkaloid gewonnen hatte (25), gelang es ihm später, in einem Schweinemagen, der in einer Lösung von arseniger Säure aufbewahrt worden war, zwei arsenhaltige Basen nachzuweisen, von denen eine flüchtig war. Auch im Harn mit Arsenik Vergifteter fand er giftige, flüchtige, arsenhaltige Basen (26). Nach Phosphorvergiftungen wurden im Harn, sowie in Gehirn und Leber, die der frischen Leiche ent-

nommen waren, verschiedene theils flüchtige, theils feste und nicht flüchtige phosphorhaltige Basen gefunden. Von den flüchtigen zeigte eine den Geruch des Coniins (27, 28).

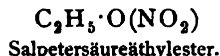
OSCAR JACOBSEN.

Alkohole*) sind neutral reagirende, sauerstoffhaltige, organische Körper, welche die Eigenschaft haben, ein oder mehrere Wasserstoffatome leicht gegen Säureradicale auszutauschen und auf diese Weise salzartige Verbindungen, zusammengesetzte Aether oder Ester (s. d. Art.), zu erzeugen. Man kann sie sich aus den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch die gleiche Anzahl von Hydroxylgruppen (OH) gebildet denken; bei der Esterbildung werden die Wasserstoffatome dieser Gruppen gegen Säureradicale ausgetauscht:

*) 1) WISLICENUS, Ann. 192, pag. 106. 2) GEUTHER, Zeitschr. f. Ch. 1871, pag. 128. 3) GEUTHER u. BROCKHOFF, Journ. f. pract. Ch. [2] 7, pag. 112; PATERNO u. OGLIALORO, Ber. 7, pag. 80. 4) GEUTHER u. FISCHER, Jahresb. 1864, pag. 316; PATERNO u. PISATI, Ber. 5, pag. 1054; BUSCH, Ber. 11, pag. 446. 5) MALAGUTI, Ann. 56, pag. 272. 6) HENRY, Ber. 12, pag. 1839. 7) BERTHELOT, Bull. soc. ch. 14, pag. 116. 8) LIEBEN u. ZEISEL, Wiener Monatsh. 1, pag. 823. 9) ELTEKOFF, Ber. 10, pag. 705. 10) BUTLEROW, Zeitsch. f. Ch. 1870, pag. 524. 11) A. W. HOFMANN, Ber. 12, pag. 992. 12) LIEBEN u. ZEISEL, Wiener Monatsh. 1, pag. 832. 13) HENNINGER, Ber. 5, pag. 1059; 6, pag. 70. 14) STENHOUSE, Ann. 68, pag. 78. 15) HESSE, Ann. 117, pag. 329. 16) CLAESSON, Journ. f. pract. Ch. [2] 20, pag. 7. 17) DE LUYNES, Ann. 125, pag. 252. 18) M. u. A. SAYTZEFF, Ann. 185, pag. 151. 19) CROW, Ann. 201, pag. 42. 20) WURTZ, Ann. 132, pag. 306; 133, pag. 217, Compt. rend. 58, pag. 1087. 21) HECHT u. MUNIER, Ber. 11, pag. 1154. 22) WURTZ, Ann. chim. phys [4] 3, pag. 129. 23) JEKYLE, Chem. News. 22, pag. 221. 24) Jahresb. 1867, pag. 583. 25) ELTEKOFF, Ber. 10, pag. 706. 26) REBOUL, Ann. 133, pag. 84. 27) MARKOWNIKOFF, Ber. 13, pag. 1842. 28) M. SAYTZEFF, Ann. 185, pag. 129. 29) RJABININ, Ber. 12, pag. 2374. 30) SCHIROKOFF u. SAYTZEFF, Ann. 196, pag. 113. 31) SCHIROKOFF, Ber. 12, pag. 2375. 32) SEMLJANITZIN, Journ. f. pract. Ch. [2] 23, pag. 263. 33) SOROKIN, Ann. 185, pag. 169. 34) Ders. Ber. 12, pag. 2374. 35) DE CLERMONT, Ann. Suppl. 3, pag. 254. 36) Ders. Ann. 152, pag. 322. 37) WERTHEIM, Ann. 130, pag. 297. 38) WERTHEIM, Ann. 123, pag. 170; A. W. HOFMANN, Ber. 14, pag. 708. 39) PELOUZE u. CAHOURS, Jahresb. 1863, pag. 529. 40) LOURENÇO u. DE AGUIAR, Das. 1870, pag. 420. 41) BORODIN, Das. 1864, pag. 338. 42) GRIMSHAW, Ber. 10, pag. 1602. 43) PELOUZE u. CAHOURS, Jahresb. 1863, pag. 529. 44) LOURENÇO u. DE AGUIAR, Das. 1870, pag. 420. 45) P. u. A. SAYTZEFF, Ann. 196, pag. 109. 46) SCHIROKOFF, Ber. 12, pag. 2375. 47) LEBEDINSKY, Journ. f. pract. Ch. 23, pag. 22. 48) P. u. A. SAYTZEFF, Ann. 193, pag. 362. 49) RJABININ u. SAYTZEFF, Ann. 197, pag. 70. 50) BAUER, Jahresb. 1862, pag. 450. 51) GIESECKE, Jahresb. 1870, pag. 622. 52) CHEVREUL, Ann. chim. phys. [2] 7, pag. 155; DUMAS u. PELIGOT, Das. [2] 62, pag 4. HEINTZ, POGG. Ann. 84, pag. 232; 87, pag. 553; BERTHELOT u. PÉAN DE ST.-GILLES, Jahresb. 1862, pag. 413. 53) FRIDAU, Ann. 83, pag. 1. 54) TÜTTSCHEFF, Jahresb. 1860, pag. 405. 55) BECKER, Ann. 102, pag. 219. 56) Ders. Das. 102, pag. 209; HEINTZ, Jahresb. 1857, pag. 355. 57) KÖHLER, Jahresb. 1853, pag. 379. 58) CARIUS, Ann. 126, pag. 201. 59) BRODIE, Ann. 67, pag. 199. 60) HESSE, Ber. 3, pag. 637. 61) PIEVERLING, Ann. 183, pag. 358. 62) BRODIE, Ann. 71, pag. 147; STORY-MASKELYNE, Ch. Soc. Journ. 7, pag. 88; PIEVERLING, Ann. 183, pag. 344. 63) ENGLER u. LEIST, Ber. 6, pag. 254. 64) POPOFF, Ber. 8, pag. 768. 65) PIRIA, GMELIN, Handb. 6, pag. 179. 66) REINECKE u. BEILSTEIN, Ann. 128, pag. 179. 67) GREENE, Ber. 13, pag. 435. 68) PIRIA, GMELIN, Handb. 6, pag. 179; BEILSTEIN u. SEELHEIM, Ann. 117, pag. 83; SCHÜTZENBERGER, Ber. 2, pag. 284; KRAUT, Ann. 156, pag. 123. 69) GIACOSA, Journ. f. pract. Ch. [2] 21, pag. 221. 70) CANIZZARO u. KÖRNER, Ber. 5, pag. 436. 71) BÖTSCH, Ber. 13, pag. 2235. 72) SCHOTTEN, Ber. 11, pag. 784. 73) FITTIG u. REMSEN, Ann. 159, pag. 130. 74) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 7, pag. 611; TIEMANN, Ber. 8, pag. 509. 1127; 9, pag. 52. 409; Ders. u. MENDELSOHN, Ber. 9, pag. 1278; TIEMANN, Ber. 11, pag. 667. 75) WARREN DE LA RUE u. MÜLLER, Jahresb. 1861, pag. 637. 76) BAUER, Jahresb. 1861, pag. 664. 77) A. W. HOFMANN. Ber. 7, pag. 512.





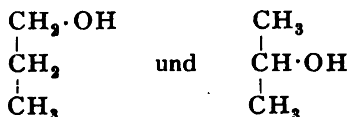


Den Rest, welchen man erhält, wenn man von der Formel eines Alkohols alle Hydroxylgruppen abzieht, nennt man das Alkoholradical oder Alkyl.

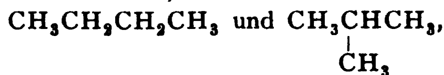
Je nach der Anzahl der Hydroxyle, welche sie enthalten, theilt man die Alkohole ein in einatomige oder einsäurige, zweiatomige oder zweisäurige, dreiatomige oder dreisäurige etc.; je nachdem sie sich von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, nennt man sie gesättigt oder ungesättigt.

Gesättigte einatomige Alkohole der Fettreihe.

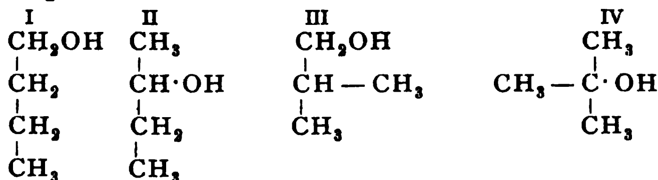
Sie sind nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+2}O$ zusammengesetzt und als Derivate der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe zu betrachten. Für die Isomerieverhältnisse derselben werden daher diejenigen der genannten Kohlenwasserstoffe von bestimmendem Einfluss sein. Doch ist theoretisch leicht einzusehen, dass mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome die Anzahl der möglichen Isomeren von einer bestimmten Formel weit rascher steigen muss, als bei den Kohlenwasserstoffen. So leitet sich vom Methan, CH_4, und vom Aethan, C_2H_6, nur je ein einsäuriger Alkohol ab. Diese beiden Alkohole sind nach den Formeln $CH_3 \cdot OH$ und $CH_3CH_2 \cdot OH$, constituirt. Bereits vom Propan $CH_3CH_2CH_3$, welches selbst nur in einer Modification existirt, können zwei isomere Alkohole deriviren:



Den beiden isomeren Butanen,



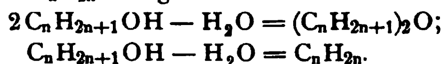
entsprechen folgende 4 Alkohole:



Die Alkohole, deren Constitution den oben gegebenen Structurformeln entsprechend aufzufassen ist, sind sämmtlich dargestellt, von den 8 Formen $C_5H_{11}OH$, welche sich von den 3 isomeren Pentanen ableiten, sind 7 bekannt, von den 17 Modificationen der Formel $C_6H_{13}OH$, welche 5 Hexanen entsprechen, kennt man bis jetzt 8. Wie man sieht, steigt die Zahl der einatomigen gesättigten Alkohole, deren Existenz die Theorie andeutet, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt ausserordentlich rasch. Verhältnissmässig nur sehr wenige sind bis jetzt dargestellt.

Werfen wir einen Blick auf die oben gegebenen Formeln der isomeren Alkohole mit 4 Atomen Kohlenstoff, so sehen wir, dass zwei von ihnen, I und III, die Gruppe — CH_2OH enthalten, das Kohlenstoffatom, an welches das Hydroxyl gelagert ist, steht nur mit einem andern Kohlenstoffatom in direkter Verbindung; II besitzt die Gruppe $= CHOH$, das Kohlenstoffatom derselben steht mit 2 anderen in direkter Verbindung; IV enthält die Gruppe $\equiv COH$, deren Kohlenstoffatom mit 3 anderen direkt verbunden ist. Wir haben Repräsentanten von

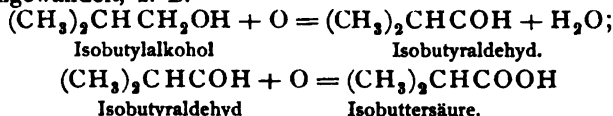
3 Klassen von Alkoholen vor uns, welche man mit dem Namen der primären, der secundären und der tertiären Alkohole belegt hat. Alle drei theilen die für die Alkohole charakteristische Eigenschaft, mit Säuren zusammengesetzte Aether zu liefern, sowie Kalium und Natrium unter Bildung von sogen. Alkoholaten, d. h. Verbindungen zu lösen, welche die allgemeine Formel ROK, resp. RONa besitzen. Durch Wasserentziehung werden sie entweder in Aether oder Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} übergeführt:



$$2\,C_nH_{2n+1}OH - H_2O = (C_nH_{2n+1})_2O;$$
$$C_nH_{2n+1}OH - H_2O = C_nH_{2n}.$$

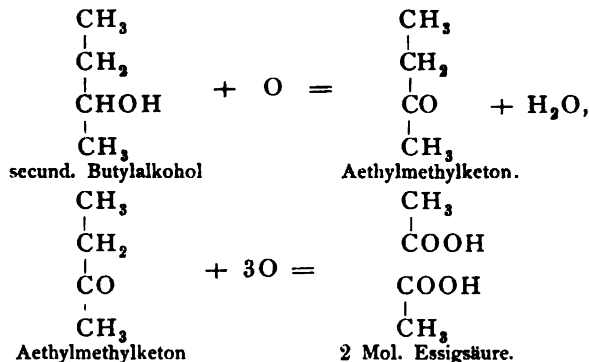
Die Halogenverbindungen des Phosphors, sowie Halogenwasserstoffsäuren ersetzen das Hydroxyl durch 1 Atom Halogen, es entstehen Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}Cl$ (Br oder J).

Die drei Klassen von Alkoholen unterscheiden sich aber wesentlich von einander in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation in Aldehyde und dann in Säuren über, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, wie der oxydirte Alkohol — die Gruppe $-CH_2OH$ wird zunächst in $-COH$ und dann in $-COOH$ umgewandelt, z. B.



$$\underset{\text{Isobutylalkohol}}{(CH_3)_2CH\,CH_2OH} + O = \underset{\text{Isobutyraldehyd.}}{(CH_3)_2CHCOH} + H_2O;$$
$$\underset{\text{Isobutyraldehyd}}{(CH_3)_2CHCOH} + O = \underset{\text{Isobuttersäure.}}{(CH_3)_2CHCOOH}$$

Die secundären Alkohole liefern bei der Oxydation, indem die Gruppe $=CHOH$ in $=CO$ übergeführt wird, zunächst Ketone mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen; weitere Oxydation verursacht einen Zerfall des Moleküls, z. B.



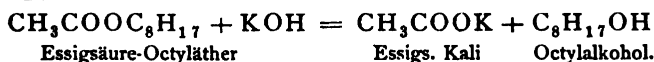
Die tertiären Alkohole endlich zerfallen, wenn unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln das Kohlenstoffatom der Gruppe $\equiv COH$ angegriffen wird, direkt zu Säuren und Ketonen mit weniger Kohlenstoffatomen. So liefert z. B. unter diesen Umständen der tertiäre Butylalkohol, $(CH_3)_3 \equiv C(OH)$, Aceton, C_3H_6O, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, und Kohlensäure, CO_2.

Repräsentanten der primären Alkohole sind seit langer Zeit bekannt. Zu ihnen gehört der gewöhnliche oder Aethylalkohol. Der erste secundäre Alkohol (Isopropylalkohol) wurde von FRIEDEL (Compt. rend. 55, pag. 53; Ann. 124, pag. 324), der erste tertiäre (tert. Butylalkohol, Trimethylcarbinol) von BUTLEROW (Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, pag. 385 u. 702) entdeckt, nachdem bereits vorher (Ann. 113, pag. 305) von KOLBE aus theoretischen Gründen auf die wahrscheinliche Existenz solcher Verbindungen hingewiesen worden war.

Von den wichtigsten Bildungsweisen der einatomigen, gesättigten Alkohole mögen zunächst diejenigen aufgezählt werden, welche je nach den Umständen zu primären, secundären und tertiären Alkoholen führen, und sodann solche Methoden, welche zur Herstellung speciell einer Klasse von Alkoholen dienen können.*)

1. Bei der Gährung (s. d. Art.) können aus verschiedenen Zuckerarten sowie aus mehratomigen Alkoholen einatomige, gesättigte Alkohole verschiedener Constitution erhalten werden. (MARCUS GRAECUS, welcher im 8. Jahrhundert gelebt haben soll, gewann bereits Weingeist durch Destillation von Wein.)

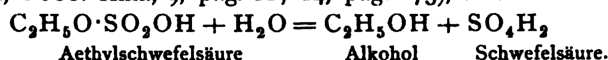
2. Aus den zusammengesetzten Aethern der drei Klassen von Alkoholen kann man die letzteren durch Behandeln mit Alkalien oder alkalischen Erden gewinnen, z. B.



$$CH_3COOC_8H_{17} + KOH = CH_3COOK + C_8H_{17}OH$$

Essigsäure-Octyläther — Essigs. Kali — Octylalkohol.

3. Entstehen dieselben aus den Aetherschwefelsäuren durch Zersetzen mit Wasser (HENNEL, POGG. Ann., 9, pag. 12; 14, pag. 273), z. B.



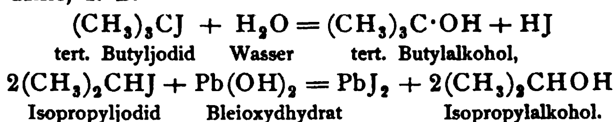
$$C_2H_5O \cdot SO_2OH + H_2O = C_2H_5OH + SO_4H_2$$

Aethylschwefelsäure — Alkohol — Schwefelsäure.

Diese Reaction kann dazu dienen, von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} zu Alkoholen überzugehen, da die ersteren Aetherschwefelsäuren beim Behandeln mit Schwefelsäuren liefern.**)

4. Kann man Alkohole aus den Mono-chlor-brom- oder jodsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe darstellen durch Ersetzen des Halogens durch Hydroxyl (WURTZ, Compt. rend. 39, pag. 336).

Diese Umwandlung der halogenisirten Kohlenwasserstoffe kann in manchen Fällen bereits sehr leicht durch Behandeln mit Wasser allein herbeigeführt werden, in anderen Fällen nimmt man Bleioxydhydrat oder frisch gefälltes Silberoxyd zu Hilfe, z. B.



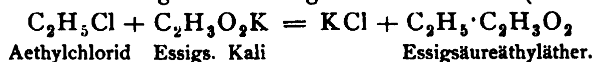
$$(CH_3)_3CJ + H_2O = (CH_3)_3C \cdot OH + HJ$$

tert. Butyljodid — Wasser — tert. Butylalkohol,

$$2(CH_3)_2CHJ + Pb(OH)_2 = PbJ_2 + 2(CH_3)_2CHOH$$

Isopropyljodid — Bleioxydhydrat — Isopropylalkohol.

Im Allgemeinen zersetzen sich die den tertiären Alkoholen entsprechenden Halogenverbindungen am leichtesten, die den primären entsprechenden am schwierigsten mit Wasser. In den meisten Fällen ist es vortheilhaft bei der Ueberführung der in Rede stehenden Körper in Alkohole durch den Essigäther hindurchzugehen, den man durch Einwirkung von essigsaurem Kali oder essigsaurem Silber auf die Halogenverbindungen erhalten kann (s. sub 2)



$$C_2H_5Cl + C_2H_3O_2K = KCl + C_2H_5 \cdot C_2H_3O_2$$

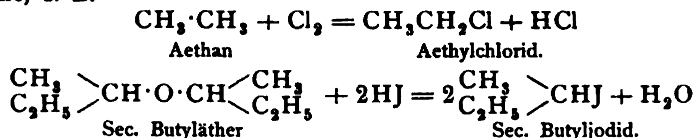
Aethylchlorid — Essigs. Kali — Essigsäureäthyläther.

Die besprochene Methode gestattet einen Uebergang von den gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Aethern, den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n}, sowie von mehratomigen Alkoholen, zu gesättigten einatomigen Alkoholen. Die

*) Die in Klammern beigefügten Angaben beziehen sich auf die Entdeckung der der betr. Methode zu Grunde liegenden Reaction.

**) Aus den Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n}, die mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten, entstehen Alkohole, welche man früher Hydrate der Kohlenwasserstoffe nannte. Sie gehören der Klasse der secundären oder der tertiären Alkohole an; das Hydroxyl tritt an das wenigst hydrogenisirte Kohlenstoffatom.

gesättigten Kohlenwasserstoffe liefern bei der Einwirkung von Chlor oder Brom, die Aether bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure monohalogenisirte Kohlenwasserstoffe, z. B.



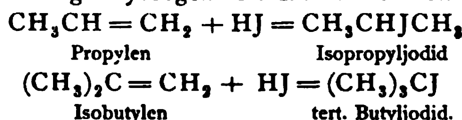
$$CH_3 \cdot CH_3 + Cl_2 = CH_3CH_2Cl + HCl$$

Aethan — Aethylchlorid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!>\! CH \cdot O \cdot CH \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} + 2HJ = 2 \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!>\! CHJ + H_2O$$

Sec. Butyläther — Sec. Butyljodid.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} liefern Mono-Halogenverbindungen, wenn man sie mit Halogenwasserstoffsäuren*), die mehratomigen Alkohole, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure behandelt. In beiden Fällen entstehen in der Regel den secundären oder tertiären Alkoholen entsprechende Halogenverbindungen, indem das Halogen an das wenigst hydrogenisirte Kohlenstoffatom tritt.

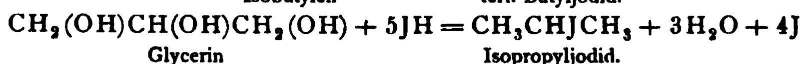


$$CH_3CH = CH_2 + HJ = CH_3CHJCH_3$$

Propylen — Isopropyljodid

$$(CH_3)_2C = CH_2 + HJ = (CH_3)_3CJ$$

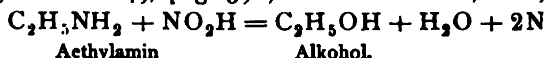
Isobutylen — tert. Butyljodid.



$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH) + 5JH = CH_3CHJCH_3 + 3H_2O + 4J$$

Glycerin — Isopropyljodid.

5. Bilden sich Alkohole beim Behandeln der primären Amine mit salpetriger Säure. (HUNT, Jahresb. 1849, pag. 391; A. W. HOFMANN, Das., 1850, pag. 440.)

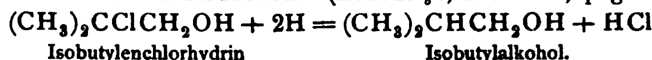


$$C_2H_5NH_2 + NO_2H = C_2H_5OH + H_2O + 2N$$

Aethylamin — Alkohol.

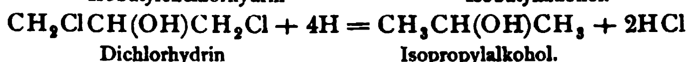
Die Methode gestattet den Uebergang von den Monohalogensubstitutionsprodukten und den Nitrilen zu Alkoholen, denn erstere können durch Behandeln mit Ammoniak, letztere durch Reduction in primäre Amine übergeführt werden.

6. Erhält man einatomige, gesättigte Alkohole aus den sogen. Chlorhydrinen mehrsäuriger Alkohole durch Reduction. (LOURENÇO, Ann. 120, pag. 89.)



$$(CH_3)_2CClCH_2OH + 2H = (CH_3)_2CHCH_2OH + HCl$$

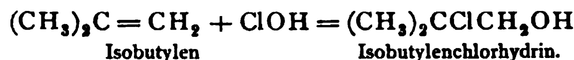
Isobutylenchlorhydrin — Isobutylalkohol.



$$CH_2ClCH(OH)CH_2Cl + 4H = CH_3CH(OH)CH_3 + 2HCl$$

Dichlorhydrin — Isopropylalkohol.

Die in Rede stehende Reaction giebt ein Mittel an die Hand, von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, sowie von mehratomigen Alkoholen zu einatomigen überzugehen. Die genannten Kohlenwasserstoffe geben mit unterchloriger Säure, die mehrsäurigen Alkohole bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren Chlorhydrine.



$$(CH_3)_2C = CH_2 + ClOH = (CH_3)_2CClCH_2OH$$

Isobutylen — Isobutylenchlorhydrin.

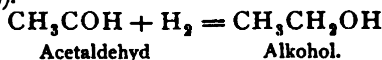


$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH) + 2HCl = CH_2ClCHOHCH_2Cl + 2H_2O$$

Glycerin — Dichlorhydrin.

Von Methoden, welche zur Darstellung einer der drei Klassen von Alkoholen dienen können, mögen die folgenden hier erwähnt werden:

Primäre Alkohole erhält man bei der Reduction der Aldehyde durch Wasserstoff im Entstehungszustand (FRIEDEL, Ann. 124, pag. 324; WURTZ, Ann. 123, pag. 140), oder durch Einwirkung starker Basen (Kali, Kalk) auf dieselben (CANNIZZARO, Ann. 88, pag. 129).



$$CH_3COH + H_2 = CH_3CH_2OH$$

Acetaldehyd — Alkohol.

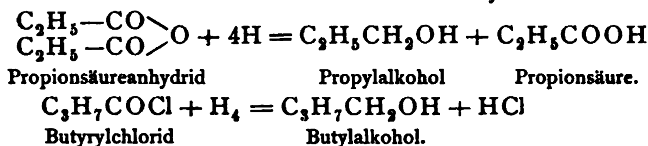
*) Auch die auf diese Weise aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} hergestellten Alkohole nannte man Hydrate.



$$2C_4H_9COH + H_2O = C_4H_9CH_2OH + C_4H_9COOH$$

Valeraldehyd — Amylalkohol — Valeriansäure.

Da Reactionen bekannt sind, welche den Uebergang aus einer Säure in den entsprechenden Aldehyd gestatten (z. B. Destillation der Salze der Säure mit ameisensauren Salzen), so ist auch die Verwandlung einer Säure in den zugehörigen Alkohol möglich. Dieser Uebergang ist in einzelnen Fällen auch durch Reduction (Natriumamalgam) des Säureanhydrids (LINNEMANN, Ann. 148, pag. 249) oder des Säurechlorids (A. SAYTZEFF, Jahresb. 1869, pag. 514) bewirkt. Bei beiden Reactionen bildet sich offenbar intermediär der Aldehyd.



$$\begin{matrix} C_2H_5-CO \\ C_2H_5-CO \end{matrix}\!\!>O + 4H = C_2H_5CH_2OH + C_2H_5COOH$$

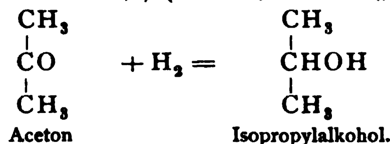
Propionsäureanhydrid — Propylalkohol — Propionsäure.

$$C_3H_7COCl + H_4 = C_3H_7CH_2OH + HCl$$

Butyrylchlorid — Butylalkohol.

Secundäre Alkohole bilden sich:

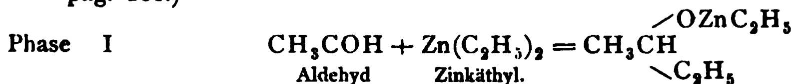
a) Durch Reduction der Ketone,*) (FRIEDEL, Ann. 124, pag. 324).



$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

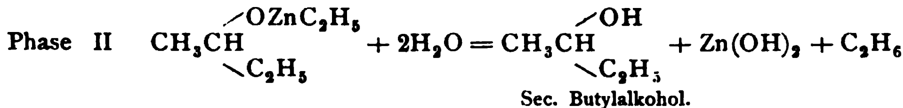
Aceton — Isopropylalkohol.

b) Wenn man das Einwirkungsprodukt von Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf Aldehyde mit Wasser zersetzt. (GEORG WAGNER, Ann. 181, pag. 261.)



Phase I $$CH_3COH + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3CH\begin{matrix} \diagup OZnC_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$$

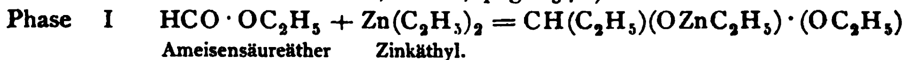
Aldehyd — Zinkäthyl.



Phase II $$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OZnC_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = CH_3CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + Zn(OH)_2 + C_2H_6$$

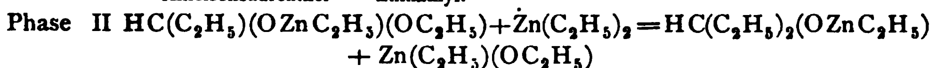
Sec. Butylalkohol.

c) Wenn man Jodide der Formel $C_nH_{2n+1}J$ mit Ameisensäureäther zusammen auf Zink einwirken lässt und das Produkt mit Wasser zersetzt. (GEORG WAGNER u. ALEX. SAYTZEFF, Ber. 6, pag. 1542.)

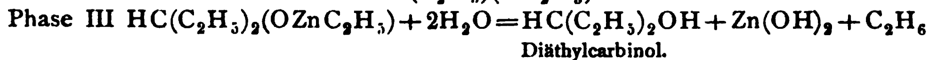


Phase I $$HCO \cdot OC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = CH(C_2H_5)(OZnC_2H_5) \cdot (OC_2H_5)$$

Ameisensäureäther — Zinkäthyl.



Phase II $$HC(C_2H_5)(OZnC_2H_5)(OC_2H_5) + Zn(C_2H_5)_2 = HC(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) + Zn(C_2H_5)(OC_2H_5)$$



Phase III $$HC(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) + 2H_2O = HC(C_2H_5)_2OH + Zn(OH)_2 + C_2H_6$$

Diäthylcarbinol.

Wenn man anstatt eines Jodids zwei verschiedene mit Ameisenäther und Zink in Reaction bringt, so erhält man secundäre Alkohole, welche die Radicale beider Jodide enthalten. So entsteht z. B. bei Anwendung von Methyljodid, CH_3J, und Aethyljodid, C_2H_5J, Aethylmethylcarbinol, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CHOH$.

Tertiäre Alkohole erhält man bei der Einwirkung von 2 Mol. der Zink-

*) Bei dieser Reaction bilden sich neben den secundären Alkoholen Pinakone, z. B. $2CH_3COCH_3 + 2H = C_6H_{14}O_2$. Ein ähnlicher Verlauf der Reduction ist auch neben dem normalen bei den Aldehyden, namentlich gewissen aromatischen, beobachtet (s. den Art Pinakone).

verbindungen der Alkoholradicale $Zn(C_nH_{2n+1})_2$ auf 1 Mol. der Fettsäurechloride $C_nH_{2n+1}COCl$ und Zersetzen des Produktes mit Wasser. (BUTLEROW, Zeitschr. 1864, pag. 385, 702.)

Phase I $CH_3COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3C(CH_3)(OZnCH_3)Cl$
Acetylchlorid Zinkmethyl.

Phase II $CH_3C(CH_3)(OZnCH_3)Cl + Zn(CH_3)_2 = CH_3C(CH_3)(OZnCH_3)(CH_3) + Zn(CH_3)Cl$,

Phase III $CH_3C(CH_3)(OZnCH_3)CH_3 + 2H_2O = (CH_3)_3C(OH) + Zn(OH)_2 + CH_4$
Trimethylcarbinol.

Lässt man zwei verschiedene Zinkverbindungen auf ein Säurechlorid einwirken, so können tertiäre Alkohole erhalten werden, welche die Alkoholradicale beider Zinkverbindungen enthalten. Es bildet sich z. B. bei Anwendung von Butyrylchlorid, C_3H_7COCl, Zinkmethyl und Zinkäthyl Methyläthylpropylcarbinol,

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ C_2H_5-COH. \\ C_3H_7 \diagup \end{matrix}$$

Wenn man die zinkorganischen Verbindungen mit gechlorten Säurechloriden in Reaction treten lässt und das Produkt mit Wasser zersetzt, so können tertiäre Alkohole entstehen, bei denen auch das im Radical der Säure befindliche Chlor durch das Alkoholradical der Zinkverbindungen ersetzt erscheint. So entsteht z. B. aus Dichloracetylchlorür, $CHCl_2COCl$, und Zinkmethyl Dimethylisopropylcarbinol, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CHC(OH)(CH_3)_2$, aus Trichloracetylchlorid, CCl_3COCl, und Zinkmethyl ein tertiärer Heptylalkohol von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown & & \diagup CH_3 \\ CH_3-C & - & C(OH). \\ CH_3\diagup & & \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

Säurebromide verhalten sich wie die Chloride. So entsteht z. B. aus α-Brompropionylbromid, $CH_3CHBrCOBr$, und Zinkmetyl Dimethylisopropylcarbinol,

$$\begin{matrix} & & \diagup CH_3 \\ CH_3CH & - & COH. \\ | & & \diagdown CH_3 \\ CH_3 & & \end{matrix}$$

Doch verdient bemerkt zu werden, dass bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Monochloracetylchlorid, $CH_2ClCOCl$, sowie auf Bromacethylbromid, CH_2Br $COBr$, Methylisopropylcarbinol, $\begin{matrix} CH_3 - & CH - & CH(OH), \\ & | & | \\ & CH_3 & CH_3 \end{matrix}$ also ein secundärer Alkohol entsteht: ein solcher scheint auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf genanntes Bromid gebildet zu werden. Bei diesen Prozessen finden also molekulare Umlagerungn statt.

Physikalische Eigenschaften. Von den Alkoholen, welche sich von ein und demselben Kohlenwasserstoff ableiten, besitzen stets die primären den höchsten, die secundären einen niedrigeren und die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Unter den primären Alkoholen siedet der normale Alkohol, d. h. derjenige am höchsten, welcher sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableitet. Die Löslichkeit der Alkohole in Wasser nimmt mit steigendem Atomgewicht ab, die tertiären lösen sich unter den Isomeren am leichtesten.

Diagnose der Alkohole. Um durch eine charakteristische Farbenreaction zu erkennen, ob ein bestimmter gesättigter Alkohol der Fettreihe zur Klasse der primären, secundären oder tertiären Alkohole gehört, stellt man das demselben

entsprechende Jodür, $C_nH_{2n+1}J$, dar und aus diesem durch Destillation mit trocknem salpetrigsaurem Silber, das man mit dem gleichen Volumen Sandes innig verrieben hat, die entsprechende Nitroverbindung $C_nH_{2n+1}NO_2$ (s. Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe).

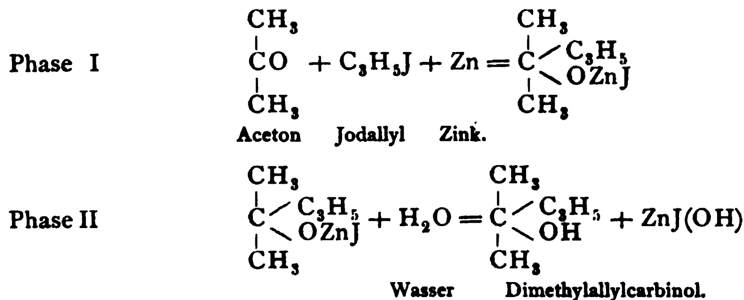
Man versetzt das Destillat mit einer Auflösung von salpetrigsaurem Kali in concentrirter Kalilauge und dann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Tritt Rothfärbung ein, so hat man einen primären Alkohol vor sich, tritt Blaufärbung ein oder färben sich namentlich einige Tropfen Chloroform, mit denen man die Flüssigkeit durchschüttelt, blau, so liegt ein secundärer Alkohol vor, während das Ausbleiben einer Farbenänderung auf einen tertiären Alkohol hindeutet. Im ersteren Falle bilden sich Nitrolsäuren, $C_nH_{2n+1}C(NOH)\cdot NO_2$, deren Alkaliensalze in Lösung roth gefärbt sind, im zweiten Pseudonitrole, $\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\!>\!C(NO)(NO_2)$, welche zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und deren Chloroformlösung eine blaue Farbe besitzt. Die den tertiären Alkoholen entsprechenden Nitroverbindungen liefern weder Nitrolsäuren noch Pseudonitrole. Man verwendet für die Reactionen 0,3—1 Grm. Jodür. Sie sind nicht von unbegrenzter Anwendbarkeit. Diese schliesst bei den secundären Alkoholen mit dem Gliede $C_5H_{11}OH$ ab; dagegen gelingen die Reactionen bei den primären Alkoholen der Fettreihe noch beim Octylalkohol, $C_8H_{17}OH$. Primäre Alkohole mit höherem Molekulargewicht sind nicht darauf hin untersucht. (V. MEYER u. LOCHER, Ber. 7, pag. 1510, Ann. 180, pag. 139.)

Ungesättigte, einatomige Alkohole der Fettreihe.

Auch die ungesättigten einatomigen Alkohole der Fettreihe theilt man in primäre, secundäre und tertiäre ein, insofern sie die Gruppen $-CH_2OH$, $=CHOH$ oder $\equiv COH$ enthalten. Alkohole, bei welchen das Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom angelagert ist, welches mit mehreren Affinitäten an ein anderes gebunden, sind nicht bekannt und wahrscheinlich auch nicht existenzfähig. Dagegen kennt man Aether solcher Alkohole (z. B. Aethylvinyläther, $C_2H_5OCH=CH_2$). Bei Versuchen, diese aus ihren Verbindungen zu isoliren, erhält man in Folge molekularer Umlagerungen Aldehyde oder Ketone (vergl. pag. 432).

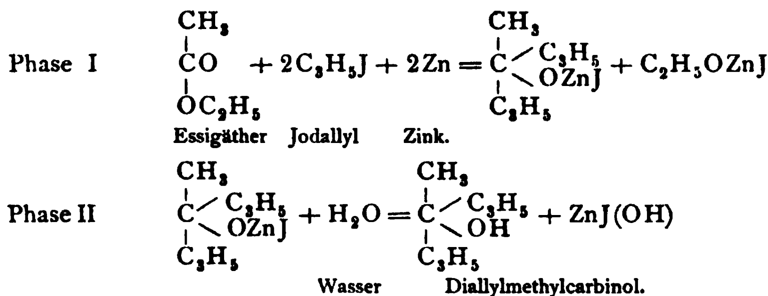
In Betreff der Methoden, nach denen die wenigen bis jetzt bekannten hierher gehörigen primären und secundären Alkohole dargestellt worden sind, sei auf die die Alkohole speciell behandelnden Abschnitte verwiesen.

Tertiäre ungesättigte Fettalkohole erhält man, wenn man Jodallyl und Zink auf Ketone der Fettreihe oder auf die Aether der Säuren der Ameisensäurereihe — die Ameisensäure selbst ausgenommen — einwirken lässt, und das Einwirkungsprodukt mit Wasser zersetzt (A. SAYTZEFF, Ber. 9, pag. 33), z. B.



Phase I
$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + C_3H_5J + Zn = \begin{matrix}CH_3\\|\\C\!<\!\begin{matrix}C_3H_5\\OZnJ\end{matrix}\\|\\CH_3\end{matrix}$$
Aceton Jodallyl Zink.

Phase II
$$\begin{matrix}CH_3\\|\\C\!<\!\begin{matrix}C_3H_5\\OZnJ\end{matrix}\\|\\CH_3\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\C\!<\!\begin{matrix}C_3H_5\\OH\end{matrix}\\|\\CH_3\end{matrix} + ZnJ(OH)$$
Wasser Dimethylallylcarbinol.



Als ungesättigte Verbindungen sind die ungesättigten Alkohole befähigt, sich mit den Molekülen gewisser Körper direkt zu vereinigen. So nehmen sie z. B. je nach dem Grade ihrer Sättigung 2 oder 4 Atome Brom auf. Der Propargylalkohol, welcher zwei dreifach mit einander verbundene Kohlenstoffatome enthält, hat ausserdem die Eigenschaft, mit ammoniakalischer Kupferchlorür- und Silberlösung, wie das Acetylen, unter Bildung von Metallverbindungen zu reagiren.

Unterwirft man die ungesättigten Alkohole der Oxydation, so bilden diejenigen Kohlenstoffatome die hauptsächlichsten Angriffspunkte des Sauerstoffs, welche in mehrfacher Bindung miteinander stehen. Es ist daher gelungen, durch Oxydation verschiedener ungesättigter Alkohole Oxysäuren zu erhalten. So liefert z. B. das Allyldimethyl-Carbinol, $(CH_3)_2C(OH)CH_2 - CH = CH_2$, eine Oxyvaleriansäure, $(CH_3)_2C(OH)CH_2COOH$, das Diallylmethylcarbinol, $CH_3C(OH)(CH_2 - CH = CH_2)_2$, eine Methyloxyglutarsäure, $CH_3C(OH{<}^{-CH_2COOH}_{-CH_2COOH}$. Im Uebrigen verhalten sich die ungesättigten Alkohole den gesättigten Alkoholen der Fettreihe durchaus analog.

Mehratomige Alkohole der Fettreihe.

Die mehratomigen oder mehrsäurigen Alkohole enthalten mehrere Hydroxylgruppen (s. oben). Jede dieser Gruppen kann dieselben Umwandlungen erfahren, wie die Hydroxylgruppe einatomiger Alkohole, und zwar im Allgemeinen auch durch dieselben Reagentien, welche diese Veränderungen der Hydroxylgruppe in einatomigen Alkoholen hervorzurufen vermögen. So bilden u. a. die mehrsäurigen Alkohole wie die einsäurigen mit Säuren unter Wasseraustritt zusammengesetzte Aether. Treten hierbei weniger Säureradicale ein, als der Alkohol Hydroxylgruppen besitzt, so bilden sich Verbindungen, welche, wie der Monoessigsäureäthylenäther, $C_2H_4(OH)OC_2H_3O$, noch den Charakter von Alkoholen bewahren. Wird ein Theil der Hydroxylgruppen mehratomiger Alkohole durch Halogenatome ersetzt, so entstehen Chlor-Brom oder Jodhydrine, Körper, welche man als Substitutionsprodukte von Alkoholen niedrigerer Atomigkeit betrachten kann; werden alle Hydroxylgruppen durch Halogene vertreten, so bilden sich Verbindungen, welche als Substitutionsprodukte von Kohlenwasserstoffen aufzufassen sind. So bildet z. B. der Aethylenalkohol, $C_2H_4(OH)_2$, bei der Einwirkung von Salzsäure Aethylenchlorhydrin, $C_2H_4Cl(OH)$, d. i. Monochloräthylalkohol; werden beide Hydroxyle durch Chlor ersetzt, so entsteht Aethylenchlorür oder Dichloräthan, $C_2H_4Cl_2$.

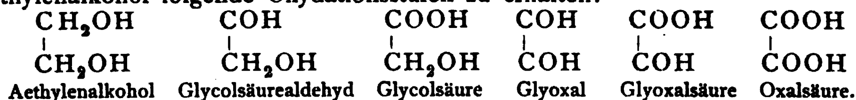
Mehratomige Alkohole, welche mehr als eine Hydroxylgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, sind im freien Zustande nicht bekannt. Jedoch kennt man Derivate solcher Alkohole. Zu dieser Art von Verbindungen ist z. B. der Essigsäureäthylidenäther, $CH_3CH(OC_2H_3O)_2$, der Ortho-

ameisensäureäther, $CH(OC_2H_5)_3$, der Orthokohlensäureäther, $C(OC_2H_5)_4$ zu rechnen. Diese Alkohole spalten, wenn man sie aus solchen Derivaten in Freiheit zu setzen versucht, sofort bei ihrer Entstehung Wasser ab und gehen je nach ihrer Zusammensetzung in Aldehyde, Ketone oder Säuren über. So erhält man aus der ersten der oben genannten Verbindungen Aldehyd, aus der zweiten Ameisensäure, aus der dritten Kohlensäure, resp. deren Anhydrid.

Das Glycerin war der erste Körper, welcher als in die Klasse der mehratomigen Alkohole gehörig erkannt wurde (BERTHELOT, Ann. chim. phys. [3], 41, pag. 216; Ann. 88, pag. 304; 92, pag. 301). WURTZ (Compt. rend. 43, pag. 199; Ann. 100, pag. 110) gebührt das Verdienst, den ersten mehratomigen Alkohol (Aethylenalkohol) synthetisch dargestellt zu haben.

Nur von zweiatomigen Alkoholen kennt man eine grössere Anzahl. Dieselben sind fast ausnahmslos aus den Dihalogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe dargestellt worden, indem man dieselben entweder durch Erhitzen mit essigsaurem Silber oder essigsaurem Kalium zunächst in das Diacetat des zweisäurigen Alkohols überführte und dieses verseifte (WURTZ a. a. O.) oder indem man die Halogenverbindung durch Erhitzen mit Wasser zersetzte, dessen Wirkung man in einzelnen Fällen vortheilhaft durch Bleioxyd, Silberoxyd oder kohlensaures Kali unterstützt hat. Sie stellen hochsiedende, süss schmeckende Körper dar, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich sind.

Man kann sie eintheilen in: diprimäre, primär-secundäre, primär-tertiäre, disecundäre, secundär-tertiäre und ditertiäre. Diese Eintheilung ist nach den obigen Auseinandersetzungen über die einatomigen Alkohole ohne Weiteres verständlich. Es ist anzunehmen, dass die hydroxylhaltigen Reste der zweiatomigen Alkohole sich den analog constituirten Resten der einatomigen bei der Oxydation auch analog verhalten werden, so dass man z. B. erwarten kann, vom diprimären Aethylenalkohol folgende Oxydationsstufen zu erhalten:



Aethylenalkohol Glycolsäurealdehyd Glycolsäure Glyoxal Glyoxalsäure Oxalsäure.

Diese Produkte sind in der That mit Ausnahme des Glycolsäurealdehydes und des Glyoxals bei der Oxydation des Aethylenalkohols mit verdünnter Salpetersäure erhalten worden. Doch ist es bis jetzt nur in sehr wenigen Fällen gelungen, die ersten Oxydationsprodukte der zweiatomigen Alkohole zu isoliren. Diejenigen Alkohole, welche die Gruppe — CH_2OH enthalten, sind z. Th. durch vorsichtige Oxydation in Oxysäuren übergeführt worden, welche die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten, wie der oxydirte Alkohol. Alle anderen zweisäurigen Alkohole lieferten bei der Oxydation Carbonsäuren oder Acetone von niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Die gleiche Umwandlung erleiden auch alle die Gruppe CH_2OH enthaltenden zweiatomigen Alkohole bei der Einwirkung von energischer oxydirenden Körpern.

Verliert ein zweiatomiger Alkohol ein Molekül Wasser und werden die Elemente des letzteren den Hydroxylgruppen entnommen —

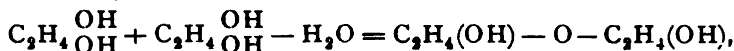

$$C_nH_{2n}(OH)_2 - H_2O = C_nH_{2n}O -$$

so entstehen Oxyde, welche den Aethern — $(C_nH_{2n+1})_2O$ — einatomiger Alkohole entsprechen. Ebensowenig wie die Aether lassen sich solche Oxyde durch direkte Wasserentziehung aus den Alkoholen gewinnen. Eine allgemeine Darstellungsmethode derselben besteht in der Einwirkung von Kali auf die Chlorhydrine oder die Ester der letzteren, z. B.



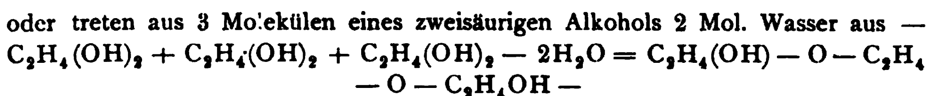
$$C_2H_4Cl \cdot OH - HCl = C_2H_4O$$ (s. Aether u. Ester)
Aethylenchlorhydrin — Aethylenoxyd.

Denkt man sich, dass sich ein solcher Wasseraustritt auf zwei Moleküle des Alkohols erstreckt, z. B.



$$C_2H_4{}^{OH}_{OH} + C_2H_4{}^{OH}_{OH} - H_2O = C_2H_4(OH) - O - C_2H_4(OH),$$

oder treten aus 3 Molekülen eines zweisäurigen Alkohols 2 Mol. Wasser aus —

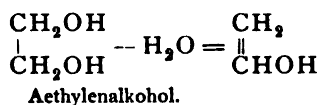


$$C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4(OH)_2 - 2H_2O = C_2H_4(OH) - O - C_2H_4 - O - C_2H_4OH -$$

so entstehen offenbar ätherartige Verbindungen, welche noch den Charakter zweiatomiger Alkohole an sich tragen. In der That sind vom Aethylenalkohol (s. pag. 65) derivirende Verbindungen, sogen. Polyäthylenalkohole isolirt worden, welche aus zwei, drei, vier, fünf und sechs Molekülen des Alkohols in der angedeuteten Weise entstanden sind. Man erhält sie bei der Einwirkung von Wasser oder Aethylenalkohol auf Aethylenoxyd, sowie bei der Einwirkung von Aethylenbromid oder Aethylenbromhydrin auf Aethylenalkohol. Auch bei anderen zweiatomigen Alkoholen sind analoge Reactionen beobachtet.

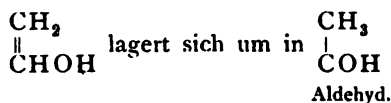
Entzieht man den zweiatomigen Alkoholen das Wasser direkt durch Erhitzen oder durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, so bilden sich häufig Aldehyde oder Ketone. Eine Hydroxylgruppe der zweiwerthigen Alkohole tritt mit einem direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatom aus; ist das letztere an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert gewesen, mit welchem die zweite Hydroxylgruppe in Verbindung steht, so würde sich ein einatomiger Alkohol bilden müssen, dessen Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom haftet, das mit einem anderen in doppelter Bindung steht. Solche Alkohole sind aber in freiem Zustande nicht existenzfähig (s. pag. 429), sondern lagern sich im Moment des Entstehens, je nach ihrer Structur in Aldehyde oder Ketone um.

Beispiele:



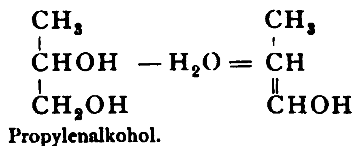
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix}$$

Aethylenalkohol.



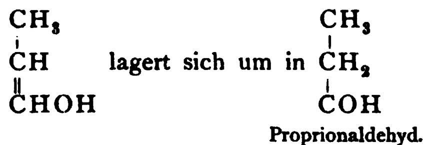
$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix} \text{ lagert sich um in } \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix}$$

Aldehyd.



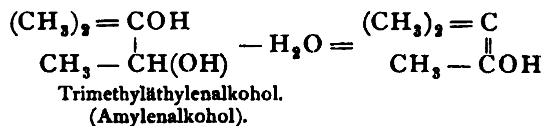
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHOH \end{matrix}$$

Propylenalkohol.



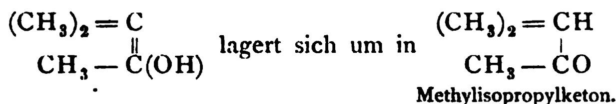
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHOH \end{matrix} \text{ lagert sich um in } \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{matrix}$$

Proprionaldehyd.



$$\begin{matrix} (CH_3)_2 = COH \\ | \\ CH_3 - CH(OH) \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} (CH_3)_2 = C \\ \| \\ CH_3 - COH \end{matrix}$$

Trimethyläthylenalkohol.
(Amylenalkohol).



Methylisopropylketon.

Von ungesättigten zweisäurigen Alkoholen der Fettreihe sind nur zwei mit Sicherheit bekannt, das Crotonylen- und das Conylenglycol, von dreisäurigen Alkoholen kennt man bis jetzt ausser dem Glycerin ein Butenyl-, ein Amenyl- und ein Hexenylglycerin und als zur Klasse der vieratomigen Alkohole gehörig den Erythrit. In Betreff derjenigen Alkohole der Fettreihe, welche mehr als vier Hydroxylgruppen enthalten, sei auf den Artikel Kohlehydrate verwiesen.

Alkohole der aromatischen Reihe.

Treten Hydroxylgruppen an die Stelle von Wasserstoffatomen aromatischer Kohlenwasserstoffe, so können sie entweder Wasserstoffatome des aromatischen Kerns oder solche der Seitenkette ersetzen (z. B. aus Toluol, $C_6H_5CH_3$ — Kresol, $C_6H_4(OH)CH_3$, Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$). Die Körper der ersteren Art zeigen ein in mancher Hinsicht von den Alkoholen abweichendes Verhalten. Man hat sie mit dem Namen Phenole (siehe den Art.) belegt und versteht unter aromatischen Alkoholen im engeren Sinne nur solche Körper, welche man sich aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoffatomen der Seitenketten durch Hydroxyl entstanden denken kann. Diese Alkohole zeigen die allgemeinen Eigenschaften der aromatischen Körper, verhalten sich im Uebrigen aber den Alkoholen der Sumpfgasreihe vollständig analog. Nur eine kleine Anzahl ist bis jetzt bekannt; insoweit sie künstlich dargestellt sind, wurden sie fast ausnahmslos nach denselben Methoden gewonnen, welche zur Bildung von entsprechenden Alkoholen der Fettreihe führen.

Nomenclatur.

Man benennt die Alkohole allgemein nach dem Radical, welches sie enthalten, indem man dem Namen desselben das Wort »Alkohol« hinzufügt. So heisst z. B. der Körper CH_3OH Methylalkohol, der Körper $C_2H_4(OH)_2$ Aethylenalkohol. Die zweiatomigen Alkohole werden auch Glycole (z. B. $C_3H_6(OH)_2$ = Propylenglycol) und die dreiatomigen Glycerine genannt (z. B. $C_4H_7(OH)_3$ = Butenylglycerin). Für die einatomigen Alkohole hat ausserdem eine Bezeichnungsweise Eingang gefunden, welche von KOLBE vorgeschlagen wurde. Giebt man dem Methylalkohol, CH_3OH, den Namen Carbinol und denkt sich die übrigen Alkohole durch den Eintritt von Radicalen an die Stelle von Wasserstoffatomen der CH_3-Gruppe entstanden, so kann man offenbar den Alkohol $CH_3 \cdot CH_2OH$ Methylcarbinol nennen, den Alkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ Methyläthylcarbinol, den Alkohol $(CH_3)_2 : C(OH) \cdot C_2H_5$ Aethyldimethylcarbinol u. s. w.*) Im Uebrigen sei in Betreff der Nomenclatur auf die die einzelnen Alkohole speciell behandelnden Artikel verwiesen.

Insoweit Specielles über die Alkohole nicht an anderer Stelle dieses Werkes einen Platz gefunden hat, folgt es im Nachstehenden. Die zu behandelnden Alkohole sind nach der Anzahl der Kohlenstoffatome geordnet, welche sie im Molekül enthalten.

*) Diese Art der Benennung gestattet offenbar, am Namen eines Alkohols zu erkennen, ob derselbe der Klasse der primären, der secundären oder der tertiären Alkohole angehört. Zugleich erlaubt die ihr zu Grunde liegende Anschauungsweise, sehr leicht die Anzahl der theoretisch möglichen isomeren Alkohole von einer bestimmten empirischen Formel aufzufinden.

Alkohole der Fettreihe.

Vinylalkohol, C_2H_4O. — Der Alkohol ist nicht bekannt und wahrscheinlich auch nicht darstellbar. Vinyläthyläther (1), $C_2H_3OC_2H_5$, entsteht bei der Behandlung von Chloracetal, $CH_2ClCH(OC_2H_5)_2$, mit Natrium bei 130—40°. Siedepunkt 35,5°, spec. Gew. 0,7625 bei 14,5° gegen Wasser von 17,5°. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche wenig in Wasser löslich ist. Der Aether vereinigt sich heftig mit 2 Atomen Chlor, resp. 2 Atomen Brom, während Jod ihn polymerisirt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird er glatt in Aldehyd und Alkohol gespalten.

Monochlorvinyläthyläther, $CH_2:CClOC_2H_5$ (2), Siedepunkt 122—23°; Dichlorvinyläthyläther, $CHCl:CClOC_2H_5$ (3), Siedepunkt 128,2°; Trichlorvinyläthyläther, $CCl_2:CClOC_2H_5$ (4), Siedepunkt 154,8°. Perchlorvinyläther $(C_2Cl_3)_2O$ (5) (Chloroxethose) entsteht bei der Behandlung von Perchloräther mit alkoholischem Schwefelkalium. Siedepunkt 210°; spec. Gew. 1,654 bei 21°. Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, welche unter Aufnahme von 4 Atomen Chlor in Perchloräther, von 4 Atomen Brom in Hexachlortetrabromäther (bei 96° schmelzende Krystalle) übergeht. Trichlorvinylmethyläther, $C_2Cl_3OCH_3$ (6).

Allylenglycol, $C_3H_4(OH)_2$, ist nicht bekannt. Allylenoxyd, C_3H_4O (7), der dem Glycol entsprechende Aether, entsteht bei der Oxydation von Allylen mit Chromsäure in wässriger Lösung. Siedepunkt 62—63°. Löslich in Wasser, sehr beständig.

Crotylalkohol (Crotonylalkohol), $C_4H_8O = CH_3CH:CHCH_2OH$ (8), bildet sich bei der Reduction von Crotonaldehyd und Trichlorbuttersäurealdehyd mit verdünnter Essigsäure und Eisenfeile neben Butylalkohol und Buttersäurealdehyd. Noch nicht ganz frei von Butylalkohol dargestellt. Mit ca. 10% dieses Alkohols verunreinigt, siedet er bei 117,5—120°. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibrombutylalkohol, $C_4H_8Br_2O$, einem nicht unzersetzt destillirbaren Oele, welches bei der Reduction mit Natriumamalgam wieder in Crotylalkohol zurückverwandelt wird. Mit Jodwasserstoff liefert der Alkohol neben Normalbutyljodür secundäres Butyljodür. — Monochlorcrotylalkohol, C_4H_7ClO, entsteht bei der Reduction von Trichlorbutylalkohol mit Zink und Salzsäure. Er siedet bei 158,3° (Bar. 742,5 Millim.), vermag 2 Atome Brom zu addiren und bildet einen bei 168—169° siedenden Essigester (Garzarolli-Thurnlackh, Ann. 213, pag. 375).

Isocrotylmethyläther (9), $(CH_3)_2C:CHOCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat auf Isocrotylbromür, $(CH_3)_2C:CHBr$, (aus Isobutylenbromür und alkoholischer Kalilauge) bei 130—40°. Siedep. 70—74°. Mit einprocentiger Schwefelsäure auf 140° erhitzt, liefert der Aether Isobutylaldehyd.

Isocrotyläthyläther (10), $(CH_3)_2C:CHOC_2H_5$, entsteht und verhält sich dem Methyläther analog. Siedep. 92—94°.

Isocrotylamin (11), $C_4H_7NH_2$, ist in dem Gemenge von Aminbasen enthalten, welche bei der Einwirkung von Isobutylenbromid auf alkoholisches Ammoniak entstehen. Siedep. 75—80°. Bildet ein in gelben Schuppen krystallisirendes Platindoppelsalz, $(C_4H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Crotonylenglycol (13) (Butinglycol), $C_4H_8O_2 = C_4H_6(OH)_2$, entsteht bei der Destillation von Erythrit mit dem fünffachen Gewicht conc. Ameisensäure. Es geht das Formin des Glycols über, während Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff C_4H_6 entweicht. Das Glycol bildet eine dickliche Flüssigkeit. Siede-

punkt 199—200°. In Wasser löslich. Verbindet sich direkt mit Brom. Das Diacetat siedet bei 202—203°, das Monoformin gegen 190°.

Butenylglycerin (12), $C_4H_{10}O_3 = CH_3CH(OH)CH(OH)CH_2OH$, bildet sich aus dem Bibrombutylalkohol beim Kochen mit Wasser.

Man sättigt den bei 117° siedenden Antheil des Reductionsproduktes von Crotonaldehyd (s. Crotylalkohol) mit Brom und kocht mit viel Wasser am Rückflusskühler. Hierauf wird der beigemengte Butylalkohol durch Destillation mit den Wasserdämpfen entfernt und der Rückstand mit Bleioxyd gesättigt. Nach Entfernung des Brombleis durch Filtration dampft man auf dem Wasserbade ab und entzieht dem Rückstand durch absoluten Alkohol das Butenylglycerin.

Sehr dicke Flüssigkeit von rein süssem Geschmack, welche bei 27 Millim. Druck bei 172—175° siedet. — Mit rauchender Jodwasserstoffsäure liefert es secundäres Butyljodür, mit Jod und Phosphor Crotonyljodür (Siedep. 131—133°), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° Butenylglycerintriacetin, $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$. Das letztere bildet eine dickliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit vom Siedep. 153—155° bei 27 Millim., 261,8° (cor.) bei 740,2 Millim.

Erythrit (Erythromannit, Phycit, Erythroglucin, Pseudoorcin), $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2OH$, von STENHOUSE (14) entdeckt, ist ein Zersetzungsprodukt des Erythrins (zweifach-Orsellinsäure-Erythritäther) und des Beta-Erythrins (Orsellinsäure-Everninsäure-Erythritäther), welche in verschiedenen Flechten, *Roccella tinctoria, Roccella fruciformis* etc. vorkommen. Diese Aether werden den Flechten durch Kalkmilch entzogen. Beim Behandeln mit Basen, mit Wasser oder Alkohol gehen dieselben zunächst in Pikroerythrin (einfach-Orsellinsäure-Erythritäther), resp. Beta-Pikroerythrin (Everninsäure-Erythritäther) über. Bei fortgesetztem Kochen mit Alkalien zerfällt das Pikroerythrin in Erythrit, Orcin und Kohlensäure, das Beta-Pikroerythrin in Erythrit, Beta-Orcin und Kohlensäure. Auch in einer Alge *(Protococcus vulgaris)* ist Erythrit aufgefunden.

Darstellung (77). Man extrahirt die Flechten kalt mit verdünnter Kalkmilch unter Luftabschluss. Die schnell abgegossene Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt, der gallertartige Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und mehrere Stunden lang mit Kalkhydrat gekocht. Aus der durch Filtration vom Calciumcarbonat befreiten Flüssigkeit, welche neben Erythrit Orcin enthält, entfernt man den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure und Filtration. Man dampft hierauf zum Syrup ein, mischt mit Sand und behandelt zur Entfernung des Orcins mit Aether. Der wässrige Auszug des Sandes enthält jetzt den Erythrit, welcher aus der concentrirten Lösung mit Alkohol gefällt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heisser mit Thierkohle behandelter wässriger Lösung krystallisirt wird.

Der Erythrit bildet grosse, wasserhelle, quadratische Krystalle, welche leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Er schmeckt süss, schmilzt bei 120° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt. Spec. Gew. = 1,450. Er ist optisch inactiv und gährt nicht mit Hefe. Bei der Spaltpilzgährung in Gegenwart von kohlensaurem Kalk liefert der Erythrit Bernsteinsäure und Buttersäure neben etwas Essigsäure und Capronsäure (FITZ, Ber. 11, pag. 1890) oder Buttersäure und Essigsäure neben etwas Ameisensäure und Bernsteinsäure (FITZ, Ber. 12, pag. 475). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert er Oxalsäure, bei der Oxydation in wässriger Lösung durch Sauerstoff in Gegenwart von Platinmohr Erythritsäure oder Erythroglucinsäure ($C_4H_8O_5$) (DE LUYNES, Jahresber. 1863, pag. 503; SELL, das. 1865, pag. 507). Diese entsteht auch bei der Oxydation des Erythrits mit rauchender Salpetersäure in wässriger Lösung (LAMPARTER, Jahresber. 1865, pag. 590), während beim Behandeln desselben mit verdünnter Salpetersäure bei 25—30° Weinsäure gebildet

wird (PRZYBYTEK, Ber. 14, pag. 1202). Durch Schmelzen mit Kali entsteht Oxalsäure und Essigsäure, bei der Reduction mit Jodwasserstoff secundäres Butyljodid (17). Erythrit reducirt FEHLING'sche Lösung nicht und giebt mit Kalk eine Verbindung, welche durch Alkohol fällbar ist. Beim Erhitzen mit organischen Säuren bildet er Ester; von conc. Ameisensäure wird er zu Crotonylenglycol reducirt (13). —

Beim Erwärmen von 1 Th. Erythrit mit 20—30 Th. conc. Schwefelsäure auf 60—70° bildet sich die dreibasische Erythritschwefelsäure (15), $C_8H_{11}O_5(SO_3H)_3$. —$(C_8H_{11}S_3O_{14})_2Ca_3 + 6H_2O$: zerfliessliches Pulver; $(C_8H_{11}S_3O_{14})_2Ba_3 + 6H_2O$: harte Masse, leicht in Wasser löslich; $(C_8H_{11}S_3O_{14})_2Pb_3 + 12H_2O$: in Wasser leicht löslich. — Durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid (SO_2HCl) auf Erythrit bei 0° entsteht Erythrittetraschwefelsäure (16), $C_4H_6(SO_4H)_4$: zerfliessliche kleine Prismen, beim Digeriren mit Wasser in Erythrit und Schwefelsäure zerfallend. $C_4H_6S_4O_{16}K_4 + 4H_2O$ bildet sechsseitige, in warmem Wasser leicht lösliche, in kaltem fast unlösliche Tafeln; $C_4H_6S_4O_{16}Ba_2 + 4H_2O$ ist krystallinisch und in Wasser unlöslich. —

Durch Lösen des Erythrits in kalt gehaltener, rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure bildet sich der Salpetersäure-Erythritäther (Nitroerythrit), $C_4H_6O_4(NO_2)_4$. Grosse Blätter, löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Schmelzp. 61°. Detonirt durch den Schlag. — Beim Erhitzen des Erythrits mit conc. Salzsäure (am besten verwendet man bei 0° gesättigte Salzsäure und erwärmt auf 120—130°; PRZYBYTEK, Ber. 14, pag. 2072) bildet sich ein Dichlorhydrin, $C_4H_6(OH)_2Cl_2$ (Schmelzp. 124—125°, in Wasser, Alkohol und Aether löslich), welches, mit rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure behandelt, in den in Nadeln krystallisirenden, bei 60° schmelzenden Körper $C_4H_6(ONO_2)_2Cl_2$ übergeht. In entsprechender Weise erhält man das Dibromhydrin des Erythrits (Schmelzp. 130°, in Wasser nicht löslich) und den Salpetersäureäther des Dibromhydrins (Schmelzp. 75°, Nadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser). Mit Phosphorchlorid liefert Erythrit Crotonylentetrachlorid, $C_4H_6Cl_4$, welches in Prismen krystallisirt und bei 73° schmilzt. (DE LUYNES, Ann. chim. phys. [4] 2, pag. 385; CHAMPION, Zeitschr. f. Ch. 1871, pag. 348; HENNINGER, Bull. 34, pag. 19.)

Methylallylcarbinol, $C_5H_{10}O$. Aus Acetaldehyd, Allyljodür und Zink (G. WAGNER, Ber. 14, pag. 2557). Ein Alkohol von der Formel $C_5H_{10}O$ wird auch beim Behandeln von Acroleïn mit Zinkäthyl erhalten (Ders., Ber. 10, pag. 714).

Valerylenhydrat (24), $C_5H_{10}O$. Valerylen, C_5H_8, vereinigt sich mit 2 Mol. Bromwasserstoffsäure zu $C_5H_8 \cdot (HBr)_2$, einem Dibromhydrat, welches, 8 Stunden in ätherischer Lösung mit Silberacetat behandelt, ein bei 205° siedendes Diacetat und ein gegen 153° siedendes Monoacetat, $C_5H_9(C_2H_3O_2)$, liefert. Aus letzterem entsteht durch Einwirkung gepulverten Kalis das Valerylenhydrat, eine aromatisch riechende, bei 115—120° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist und mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung eine feste Verbindung bildet.

Aethylvaleryläther (25), $C_5H_9OC_2H_5$. Ein solcher bildet sich bei der Einwirkung von Bromamylen, C_5H_9Br, auf conc. alkoholische Kalilauge. Siedepunkt 111—114°. Schwefelsäure wirkt unter Bildung von Methyläthylacetataldehyd auf den Körper ein.

Ein gebromter Valeryläthyläther (26), $C_5H_8BrOC_2H_5$, entsteht aus Bromamylenbromid, $C_5H_9Br_3$, durch Zersetzung mit alkoholischem Kali. Siedepunkt 177—180°, spec. Gew. 1,23 bei 19°. Addirt direkt 2 Atome Brom und liefert, mit alkoholischem Kali auf 160° erhitzt, eine Verbindung $C_5H_7OC_2H_5$, den Pentinyläthyläther (Siedep. 125—130°).

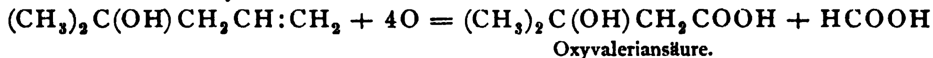
Amenylglycerin (76), $C_5H_{12}O_3$. Aus Bromamylenbromid, $C_5H_9Br_3$, entsteht bei der Einwirkung von essigsaurem Silber das Diacetat des Bromamylenglycols, welches beim Verseifen mit gepulvertem Kali gebromtes Glycol liefert. Dieses, in ätherischer Lösung mit Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt, geht langsam in Amenylglycerin, eine dicke, farblose, in Wasser lösliche, süss schmeckende Flüssigkeit, über.

Butallylmethylcarbinol (19) (Diallylhydrat (22), Crotonylmethylcarbinol), $C_6H_{12}O = CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH:CH_2$. Dieser Körper entsteht aus dem Diallyl-mono- oder dijodhydrat (aus Diallyl und Jodwasserstoff) bei der Einwirkung von Silberoxyd neben dem bei 180° siedenden Diallyläther, $(C_6H_{11})_2O$, sowie bei der Zersetzung des entsprechenden Acetats mit Kali. Leichter (27) erhält man das Carbinol, wenn man Allylaceton, $CH_3COCH_2CH_2CH:CH_2$, in ätherischer, mit Wasser unterschichteter Lösung mit Natrium behandelt. Siedep. 138—139° (cor.), spec. Gew. 0,842 bei 16,2° gegen Wasser von 17,5°. In Wasser wenig löslich. Vereinigt sich direkt mit Brom zu einem unbeständigen Dibromid und geht beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in einen bei 157—158° siedenden Essigester über (MARKOWNIKOW u. KABLUKOW, Ber. 14, pag. 1711).

Dimethylallylcarbinol (18), $C_6H_{12}O = CH_2:CHCH_2C(CH_3)_2OH$, stellt man dar, indem man unter Luftabschluss ein Gemenge von 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Jodallyl sehr langsam auf einen grossen Ueberschuss gut getrockneten, granulirten Zinks tropfen lässt, das sich in einer mit Eis gekühlten Retorte befindet.

Man versetzt dann mit Wasser und destillirt. Das Carbinol geht mit den Wasserdämpfen über. Es wird durch Pottasche abgeschieden, durch geschmolzenes Kaliumcarbonat und dann über Baryt getrocknet und rectificirt.

Das Allyldimethylcarbinol ist ein dickflüssiges Liquidum von angenehmem, an Campher erinnerndem Geruch. Es siedet bei 119,5° (cor.). In Wasser wenig löslich; bildet ein Hydrat $(C_6H_{12}O + H_2O)$, welches bei 116—117° siedet. Spec. Gew. 0,8438 bei 0°, 0,8307 bei 18°, bezogen auf Wasser von 0°. Mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt, liefert der Alkohol einen bei 137,5° (cor.) siedenden Essigäther, $C_6H_{11}O\cdot C_2H_3O$, vom spec. Gew. 0,8855 bei 18,5°, 0,9007 bei 0° (bezogen auf Wasser von 0°). Mit der berechneten Menge Brom in ätherischer Lösung behandelt, liefert sowohl dieser Aether, als auch der Alkohol selbst ein Dibromadditionsprodukt. Lässt man Phosphorsuperchlorid auf das Carbinol einwirken, so bildet sich ein Chloranhydrid, $C_6H_{11}Cl$, welches unter geringer Zersetzung bei 109—114° siedet und mit Kalilauge behandelt in einen bei 80° siedenden Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, übergeht. Bei vorsichtiger Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Kaliumpermanganatlösung (SCHIROKOFF, Journ. f. pr. Ch. 23, pag. 196) entsteht aus Allyldimethylcarbinol neben anderen Produkten eine Oxyvaleriansäure:



$$(CH_3)_2C(OH)CH_2CH:CH_2 + 4O = \underset{\text{Oxyvaleriansäure.}}{(CH_3)_2C(OH)CH_2COOH} + HCOOH$$

Bei energischer Oxydation entsteht Aceton, Essigsäure und Kohlensäure.

Mit dem eben beschriebenen Carbinol ist wahrscheinlich ein von PAWLOWSKY (Ber. 5, pag. 331) beschriebenes Allyldimethylcarbinol isomer, welches er durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Crotonylchlorür (aus fester Crotonsäure) erhalten hat. Es ist ein dickes, bei 110—115° siedendes Oel, welches Natrium unter Wasserstoffentwicklung löst und sich energisch mit Brom verbindet.

Hexylenglycol (Caproylenglycol) (20), $C_6H_{14}O_2 = CH_3CH(OH)CH$

$(OH)CH_2CH_2CH_3$, wird aus dem entsprechenden Hexylenbromid (Hexylen aus Mannit, resp. secundärem Hexyljodür) gewonnen, indem man daraus durch Einwirkung von essigsaurem Silber den Essigäther (Siedepunkt 215—220°, spec. Gew. 1,014 bei 0°) darstellt und denselben mit gepulvertem Aetzkali verseift, oder indem man genanntes Bromid mit kohlensaurem Kali zersetzt (21).

20 Grm. Bromür, 11,5 Grm. Kaliumcarbonat und 140 Grm. Wasser werden am Rückflusskühler unter allmählichem Zusatz von einigen Cubikcentimetern verdünnter Kalilauge gekocht, bis das Bromür gelöst ist. Sodann wird zur Binduug des freien Kalis Kohlensäure eingeleitet, mit Pottasche gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält 2,5 Grm. Glycol.

Das Hexylenglycol ist eine dicke Flüssigkeit, welche bei ca. 207° siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 0,9669 hat. Es ist in Wasser löslich, wird von Jodwasserstoffsäure zu secundärem Hexyljodid reducirt und von Chromsäure zu Normalbuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Salzsäure verwandelt das Glycol in Hexylenchlorhydrin, $C_6H_{12}(OH)Cl$, welches mit Kali behandelt in Hexylenoxyd, $C_6H_{12}O$, eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 115° übergeht.

Diallyldihydrat (22) (Hexylenpseudoglycol), $C_6H_{14}O_2 = CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$. Essigsaures Silber wirkt auf Diallyldijodhydrat (aus Diallyl und Jodwasserstoff) unter Bildung von Diallyldiacetat (Siedepunkt 225—230°, spec. Gew. 1,009 bei 0°) neben Diallyl und Diallylacetat ein. Das Diacetat, mit Kali verseift, liefert das bei 212—215° siedende Dihydrat. Spec. Gew. = 0,9638 bei 0°. Löslich in Wasser. Das Oxyd, $C_6H_{10}O$, entsteht neben Diallylmonohydrat beim Behandeln von Diallyldijodhydrat mit Silberoxyd, sowie durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Diallyl in Ligroinlösung (23). Es siedet bei 93°, hat das spec. Gew. 0,8367 bei 0°, ist in Wasser schwer löslich, wird von Chromsäure zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt, von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 100° zu secundärem Hexyljodid reducirt.

Hexenylglycerin (27), $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH)CH(OH)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$.

Der Essigester des Butallymethylcarbinols (s. oben) wird mit Eisessig verdünnt, unter Abkühlung Brom bis zur Färbung und etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt und die so erhaltene Lösung des Bibromadditionsproduktes mit einem Ueberschuss von essigs. Silber im geschlossenen Gefäss auf 120° erwärmt, bis alles Halogen an Silber gebunden ist. Nach dem Filtriren wird die Essigsäure durch Destillation und Waschen mit Soda entfernt, das Triacetin durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und mit einem Ueberschuss von Wasser und Bleioxyd bis zur Lösung am Rückflusskühler gekocht. Man entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff, erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade und trocknet schliesslich das erhaltene Glycerin im Vacuum über Schwefelsäure.

Das Hexenylglycerin siedet unter einem Drucke von 10 Millim. bei 181°, ist sehr dickflüssig, unlöslich in Aether, aber löslich in Aether-Alkohol und besitzt einen bittersüssen Geschmack. Beim Erwärmen mit starker Jodwasserstoffsäure wird ein Hexylen erhalten. Das Triacetin, $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$, siedet bei 280—285° (MARKOWNIKOW u. KABLUKOW, Ber. 14, pag. 1711).

Diallylcarbinol (28), $C_7H_{12}O = (CH_2:CHCH_2)_2CHOH$.

Darstellung: Man lässt ein Gemisch von 1 Mol. Ameisensäureäthyläther mit 2 Mol. Jodallyl sehr langsam auf stark überschüssiges Zink fliessen, welches sich in einem mit Eis gekühlten Gefäss befindet. Das Gemisch bleibt 12 Stunden in Eis stehen. Hierauf rührt man um und setzt Wasser zu. Mit den Wasserdämpfen geht das Carbinol neben Diallyl als Oel über. Es wird nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche fractionirt.

Siedepunkt 151° (cor.). Spec. Gew. 0,8758 bei 0°, 0,8644 bei 12°, 0,8478 bei 32°, bezogen auf Wasser von 0°. Mit Alkohol und Aether mischt sich das

Carbinol in jedem Verhältniss, in Wasser ist es fast unlöslich, nimmt jedoch eine kleine Menge desselben auf und hält sie hartnäckig fest. Es verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom zu einem nicht unzerzetzt siedenden Bromid. Der bei 169,5° (cor.) siedende Essigäther, $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)$, des Carbinols hat das spec. Gew. 0,9167 bei 0°, 0,8997 bei 17,5° (bez. auf Wasser von 0°) und verbindet sich ebenfalls mit 4 Atomen Brom. Dieses Tetrabromid liefert, wenn man essigsaures Silber auf dasselbe einwirken lässt, den Essigäther eines 5atomigen Alkohols, $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$, eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, welche bei der Verseifung ein Produkt von der Formel $C_7H_{14}O_4$ ergab. Behandelt man das Diallylcarbinol mit Phosphorsuperchlorid, so erhält man ein gegen 144° siedendes Chloranhydrid, $C_7H_{11}Cl$, welches durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in den Kohlenwasserstoff C_7H_{10} übergeführt werden kann. Von Chromsäure wird das Carbinol zu Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt.

Den Methyl- und den Aethyläther (29) des Diallylcarbinols erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf die Natriumverbindung desselben. Der Methyläther, $C_7H_{11}OCH_3$, siedet bei 135—136°, hat das spec. Gew. 0,8258 bei 0°, 0,8096 bei 20° (auf Wasser von 0° bezogen) und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Methoxyglutarsäure, $CH_2(COOH)\cdot CH(OCH_3)\cdot CH_2(COOH)$. Der Aethyläther, $C_7H_{11}OC_2H_5$, siedet bei 143—144° und hat das spec. Gew. 0,8218 bei 0°, 0,8023 bei 20°. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefern beide Aether fast ausschliesslich Kohlensäure.

Allyldiäthylcarbinol (30), $C_8H_{16}O = CH_2{:}CHCH_2C(OH)(C_2H_5)_2$, wird wie das Allyldimethylcarbinol aus Diäthylketon durch Einwirkung von Jodallyl und Zink dargestellt. Siedep. 156°, spec. Gew. 0,8891 bei 0°, 0,8711 bei 20° (bez. auf Wasser von 0°). Das Carbinol verbindet sich mit Brom und liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Diäthylketon, Essigsäure und Propionsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat u. a. β-Diäthyläthylenmilchsäure, $(C_2H_5)_2\cdot C(OH)\cdot CH_2COOH$ (31) (Journ. f. pr. Ch. 23, pag. 196).

Allylmethylpropylcarbinol (32), $C_8H_{16}O = CH_2{:}CHCH_2C(OH)(CH_3)\cdot CH_2CH_2CH_3$, wird wie der vorhergehende Körper aus Methylpropylketon dargestellt. Siedep. 159—160°, spec. Gew. 0,8486 bei 0°, 0,8345 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Verhält sich bei der Oxydation dem Allyldiäthylcarbinol analog.

Diallylmethylcarbinol (33), $C_8H_{14}O = (CH_2{:}CHCH_2)_2C(OH)CH_3$, stellt man wie das Diallylcarbinol aus Jodallyl, Essigsäureäthyläther und Zink dar.

Das Gemisch bleibt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Im Uebrigen siehe Darstellung des Diallylcarbinols.

Siedep. 158,4° (cor.), spec. Gew. 0,8638 bei 0°, 0,8523 bei 13° (gegen Wasser von 0°). Das Carbinol ist in Wasser unlöslich und verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Tetrabromid. Der Essigäther, $C_8H_{13}(C_2H_3O_2)$, siedet bei 177,3° (cor.) und hat das spec. Gew. 0,8997 bei 0°, 0,8872 bei 15°. Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Carbinol zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt, von übermangansaurem Kali zu β-Methyloxyglutarsäure (34), $CH_3C(OH)(CH_2COOH)_2$.

Octylenglycol (35) (Caprylenglycol), $C_8H_{18}O_2$, erhält man aus dem Caprylenbromür durch Erhitzen desselben mit essigsaurem Silber in Eisessiglösung unter Steigerung der Temperatur von 100—120° und Zersetzen des entstehenden bei 245—250° siedenden Diacetins mit festem Kalihydrat. Das Glycol ist eine ölige, brennend und aromatisch schmeckende, in Wasser unlösliche, in Alkohol

und Aether lösliche Flüssigkeit. Siedep. 235—240°. Spec. Gew. 0,932 bei 0°, 0,920 bei 29°. Behandelt man das Caprylen mit 2—3proc. unterchloriger Säure, so erhält man ein bei 204—208° siedendes Chlorhydrin, bei Einwirkung von essigsaurem Silber (36) den Essigäther dieses Körpers. Concentrirte Kalilauge wirkt auf das Chlorhydrin unter Bildung des Oxydes, $C_8H_{16}O$, ein. Dieses siedet bei 145° und hat das spec. Gew. 0,831 bei 15°.

Conylenglycol (37), $C_8H_{16}O_2$. Durch Erhitzen von 9 Grm. Conylenbibromid (Bromadditionsprodukt des Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} (38) aus Coniin) mit 11 Grm. essigsaurem Silber in Gegenwart von Eisessig auf 120—140° entsteht das Diacetat, $C_8H_{14}(C_2H_3O_2)_2$, des Glycols. Dasselbe siedet bei ca. 225°, riecht pfefferminzartig und hat das spec. Gew. 0,98866 bei 18,2°. Verseift man den Aether mit gepulvertem Kalihydrat bei 120—140° und destillirt, so geht zuerst ein dünnflüssigerer Körper und dann der Conylenalkohol über. Dieser ist eine syrupartige Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, leichter als Wasser, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Nonylalkohole, $C_9H_{19}(OH)$, sind bis jetzt nicht in reinem Zustande bekannt. Nonylalkohol (39) aus Petroleumnonan: Siedep. ca. 200°. Nonylalkohol (40) aus valeriansaurem Amyl durch Einwirkung von Natrium: Siedep. 205—212°.

Decylalkohole, $C_{10}H_{21}OH$. Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd entsteht neben einigen einfacheren Verbindungen ein Decylalkohol, der Isocaprinalkohol (41). Er siedet bei 203° und hat das spec. Gew. 0,8569 bei 0°. Mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, geht er in Isocaprinaldehyd und Isocaprinsäure über. In Wasser ist er kaum löslich. Der Essigäther siedet bei 220°. — Zwei weitere Decylalkohole (42) lassen sich aus dem Diamyl (a. Gährungsamylalk.) gewinnen. Wenn man die Dämpfe des letzteren mit Chlor behandelt, das entstehende Chlorür mit Bleiacetat und Essigsäure auf 160—170° erhitzt und den so gebildeten Essigäther (Siedep. 198—215°) mit Kali verseift, so erhält man zwei Alkohole vom Siedepunkt 202—203° und 211—213°. — Decylalkohol aus Petroleumdecan (43): Siedep. 210—215°, aus valerians. Amyl (44): Siedep. 225—230°.

Allyldipropylcarbinol (45), $C_{10}H_{20}O = CH_2{:}CHCH_2{\cdot}C(OH)(CH_2CH_2CH_3)_2$.

Darstellung: Aus Jodallyl, Dipropylketon und Zink (s. Allyldimethylcarbinol). Siedep. 192°, spec. Gew. 0,8602 bei 0°, 0,8427 bei 24° (gegen Wasser von 0°). Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Der Essigäther siedet bei 210° und hat das spec. Gew. 0,8903 bei 0°, 0,8733 bei 21°. Der Alkohol addirt 2 Atome Brom. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert er der Hauptsache nach Dipropylketon, Buttersäure und Propionsäure, mit übermangansaurem Kali oxydirt u. a. β-Dipropyläthylenmilchsäure (46) $(C_3H_7)_2C(OH)CH_2COOH$ (Journ. f. pr. Ch. 23, pag. 196).

Allyldiisopropylcarbinol (47), $C_{10}H_{20}O = [(CH_3)_2CH]_2C(OH)CH_2CH{:}CH_2$, entsteht analog seinem eben beschriebenen Isomeren aus Jodallyl, Diisopropylketon und Zink. Siedep. 169—171°, spec. Gew. 0,8671 bei 0°, 0,8477 bei 24°. Vereinigt sich direkt mit 2 Atomen Brom. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali (16 Grm. Alkohol, 40 Grm. $KMnO_4$ und 2000 Grm. H_2O) in der Kälte liefert der Alkohol Isobuttersäure, Oxalsäure und β-Diisopropyläthylenmilchsäure, $(C_3H_7)_2C(OH)CH_2COOH$.

Diallylpropylcarbinol (48), $C_{10}H_{18}O = (CH_2{:}CHCH_2)_2C(OH)CH_2$

CH_2CH_3, wird analog dem Diallylmethylcarbinol aus Jodallyl, Buttersäureäther und Zink bereitet. Bei 194° siedende Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch. Der wasserfreie Alkohol wird bei der Destillation theilweise unter Abscheidung von Wasser zersetzt. In Wasser ist er unlöslich. Spec. Gew. 0,8707 bei 0°, 0,8564 bei 20° (bez. auf Wasser von 0°). Der Alkohol verbindet sich energisch mit Brom und liefert bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure Butter- und Essigsäure neben nicht flüchtigen Säuren.

Diallylisopropylcarbinol (49), $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CHC(OH)(CH_2CH:CH_2)_2$. Man erhält diesen Alkohol bei der Einwirkung von Jodallyl und Isobuttersäureäther auf Zink (s. Diallylmethylcarbinol). Siedep. 182—185°, spec. Gew. 0,8647 bei 0°, 0,8512 bei 20° (bez. auf Wasser von 0°). In Wasser ist der Alkohol unlöslich. Beim Stehen an der Luft oxydirt er sich, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert er neben Kohlensäure hauptsächlich Essigsäure.

Diamylenglycol (50), $C_{10}H_{20}(OH)_2$. Lässt man Diamylendibromid in ätherischer Lösung zunächst bei 0° auf essigsaures Silber einwirken, fügt dann Essigsäure oder Alkohol zu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis nach Verjagung des Aethers alles Silber in Bromsilber übergegangen ist, so kann man mit Aether das Monacetin und das Diacetin des Glycols ausziehen. Das Gemenge beider geht bei ca. 140° über. Durch Verseifen mit gepulvertem Kalihydrat erhält man nicht das Glycol, sondern das Oxyd, $C_{10}H_{20}O$, welches bei 170—180° siedet.

Undecylalkohol (51), $C_{11}H_{23}(OH)$. Ein Alkohol von dieser Zusammensetzung entsteht, wenn man das mit verdünntem Alkohol versetzte Methylnonylketon (Rautenöl), $CH_3COC_9H_{19}$, mit Natrium behandelt. Der von 228—233° siedende Antheil wird durch Schütteln mit Natriumbisulfit von unzersetztem Keton befreit. Der Alkohol, $CH_3CH(OH)C_9H_{19}$, ist eine glycerindicke, bei 228—229° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,826. Brom und Phosphor bilden aus ihm ein Bromür, welches bei der Destillation in Bromwasserstoff und bei 192—193° siedendes Undecylen zerfällt.

Cetylalkohol (Aethal) (52), $C_{16}H_{33}(OH)$, bildet sich bei der Destillation der Sebacinsäure ($C_{10}H_{18}O_4$) mit Baryt und ist im Wallrath, einer in den Schädelknochen einiger Wale vorkommenden Fettart, als Palmitinsäure-Cetyläther enthalten. Auch findet er sich in der Bürzeldrüse der Gänse und Enten. Man stellt ihn am besten durch Verseifen des mit Alkohol gereinigten Wallraths (Cetin) dar.

Man trägt 1 Th. Kalihydrat in 2 Th. geschmolzenen Wallrath ein oder verseift durch 48stündiges Kochen 1000 Grm. Wallrath mit 200 Grm. Kali und 500 Grm. Alkohol. Man fällt sodann heiss mit einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium und zieht aus dem gewaschenen und bei 40—50° getrockneten Niederschlag das Aethal mit Alkohol aus. Der Alkohol wird sodann verjagt und der Rückstand nach dem Behandeln mit kaltem Aether durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Der Cetylalkohol krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättchen, die bei 49° schmelzen. Er lässt sich unzersetzt destilliren und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser; mit den Wasserdämpfen ist er etwas flüchtig. Durch starkes Erhitzen mit Kali-Kalk geht er in Palmitinsäure über, bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Cetylaldehyd, $C_{15}H_{31}COH$. Mit Fünffachchlorphosphor behandelt, liefert er ein gegen 290° nicht unzersetzt siedendes Chlorcetyl (54), $C_{16}H_{33}Cl$; wenn man Brom oder Jod in mit Phosphor versetzten geschmolzenen Cetylalkohol einträgt, so bildet sich

Bromcetyl, resp. Jodcetyl (53). Das letztere, welches aus Alkohol in verworrenen, blättrigen Krystallen ausfällt und bei 220° schmilzt, wirkt auf Natriumcetylat unter Bildung des Cetyläthers (53), $(C_{16}H_{33})_2O$, (Schmelzp. ca. 55°), auf Natriumäthylat unter Bildung des Aethylcetyläthers (55), $C_{16}H_{33}OC_2H_5$, (Schmelzpunkt 20°) ein. Aus Natriumamylat entsteht in gleicher Weise Cetylamyläther (55), $C_{16}H_{33}OC_5H_{11}$, (Schmelzp. 30°). Leitet man Ammoniakgas in die auf 150—180° erwärmte Jodverbindung, so bildet sich Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$, welches aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, mit Salzsäure ein in Wasser unlösliches, aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz und mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz von der Formel $[(C_{16}H_{33})_3N \cdot HCl]_2PtCl_4$ bildet (53).

Cetylcyanür (56), $C_{16}H_{33}CN$; Cetylschwefelsäure (57), $C_{16}H_{33}O \cdot SO_2H$; Essigsäure-Cetyläther, $C_{16}H_{33}(C_2H_3O_2)$ (55), Schmelzp. 18,5°; Benzoësäure-Cethyläther (55), $C_{16}H_{33} \cdot C_7H_5O_2$.

Der Cetylalkohol liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid Ceten, $C_{16}H_{32}$, welches sich mit unterchloriger Säure zu dem Chlorhydrin (58) $C_{16}H_{32}ClOH$ verbindet. Dieses destillirt bei ca. 300° unzersetzt und geht bei der Behandlung mit wässriger Kalihydratlösung in eine in Nadeln krystallisirende bei 30° schmelzende und unter 300° ohne Zersetzung flüchtige Substanz über (Cetenoxyd?).

Cerylalkohol (59), $C_{27}H_{55}(OH)$, findet sich in kleiner Menge im brasilianischen Carnaubawachs (61), an Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachs, an die genannte Säure und an Palmitinsäure gebunden wahrscheinlich im Opiumwachs (60).

Zur Darstellung wird chinesisches Wachs mit Kalihydrat geschmolzen, die gelöste Schmelze mit Chlorbaryum gefällt und der entstehende Niederschlag nach dem Trocknen mit Alkohol ausgezogen, der den Cerylalkohol aufnimmt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Aether wird er gereinigt.

Schmelzpunkt 79°. Mit Kali und Kalk erhitzt, liefert der Alkohol Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$.

Melissylalkohol (62) (Melylalkohol, Myricylalkohol, Melissin), $C_{30}H_{61}(OH)$, ist als Palmitinsäure-Melissyläther (Myricin) im Bienenwachs enthalten. Die Darstellung desselben geschieht am vortheilhaftesten aus Carnaubawachs (*Copernicia cerifera* MART.).

Das rohe Wachs wird so lange mit starkem Alkohol bei 20—25° extrahirt, als dieser noch gefärbte Stoffe aufnimmt. Sodann wird es mit conc. weingeistiger Kalilauge verseift, der Alkohol abdestillirt und die Seife in eine kochende Lösung von Bleiacetat eingetragen. Aus den abgeschiedenen gelben Massen wird, nachdem man sie gut getrocknet hat, der Melissylalkohol mit absolutem Aether kochend ausgezogen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt ca. 11 §.

Der Alkohol krystallisirt aus ätherischen Lösungen in seideglänzenden Nadeln, ist in Alkohol, Aether, Ligroin und Chloroform in der Kälte wenig, leicht in der Wärme löslich. Schmelzpunkt 85°. — Das Jodür, $C_{30}H_{61}J$, erhält man, wenn man in den auf 120° erhitzten und mit Phosphorstückchen versetzten Melissylalkohol allmählich Jod einträgt.

Nach beendeter Einwirkung wird überschüssiger Jodphosphor durch Auskochen mit Wasser zerstört und der Masse das Melissyljodür durch kochenden Alkohol entzogen.

Es krystallisirt aus Ligroin in glänzenden Blättchen, welche bei 69,5° schmelzen und sich am Licht allmählich bräunen. — Das Melissylchlorür, $C_{30}H_{61}Cl$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol bei 100°.

Es ist von wachsartiger Consistenz und schmilzt bei 64,5°. Beim Erhitzen für sich destillirt der Melissylalkohol theilweise unzersetzt, z. Th. zerfällt er unter Bildung eines festen Kohlenwasserstoffs; erhitzt man ihn mit Kali-Kalk, so geht er in Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, über.

Alkohole der aromatischen Reihe.

Parahomosaligenin (72), $C_8H_{10}O_2 = C_6H_3(OH)(CH_3)CH_2OH$ (1, 4, 2), entsteht aus dem Parahomosalicylaldehyd (Schmelzp. 56°), wenn man ihn in wässriger Lösung allmählich mit Natriumamalgam behandelt.

Man neutralisirt mit Schwefelsäure (ein Ueberschuss ist zu vermeiden), filtrirt und entzieht der wässrigen Lösung den Alkohol durch Aether.

Das Parahomosaligenin krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen von rhomboidischer oder sechsseitiger Form. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss, leicht auch in kaltem Wasser (1 Th. Parahomosaligenin in ca. 15 Th. Wasser). Schmelzpunkt 105°. Höher oder längere Zeit auf 100° erhitzt, giebt es Wasser ab, während ein Theil unzersetzt sublimirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braunrothe, mit Eisenchlorid eine tief blaue Färbung. Durch Säuren wird er sehr leicht in einen dem Saliretin ähnlichen, bei 200—205° schmelzenden Körper verwandelt.

Piperonylalkohol (73) (Methylenprotocatechualkohol) $C_8H_8O_3 = C_6H_3\begin{cases}-O\\-O\end{cases}\!>CH_2\ \ -CH_2OH$ (1, 2, 4). Versetzt man Piperonal $\left(C_6H_3\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>CH_2\ \ -COH\right)$ mit viel Wasser und festem Natriumamalgam und kocht einige Stunden am Rückflusskühler, bis das Piperonal verschwunden ist, so entstehen drei Körper, zwei, das Hydropiperoïn ($C_{16}H_{14}O_6$) und das Isohydropiperoïn ($C_{16}H_{14}O_6$) nach der Gleichung $2C_8H_6O_3 + 2H = C_{16}H_{14}O_6$ und der Piperonylalkohol ($C_8H_8O_3$) gemäss der Gleichung $C_8H_6O_3 + 2H = C_8H_8O_3$.

Die beiden ersteren scheiden sich beim Erkalten aus. Das Gemenge derselben wird nach dem Abpressen mit Alkohol in gelinder Wärme behandelt; es löst sich das Isohydropiperoïn, während das Hydropiperoïn zurückbleibt. Beide werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Der Piperonylalkohol bleibt in der kalten alkalischen Flüssigkeit gelöst und wird derselben durch Aether entzogen.

Das Hydropiperoïn bildet glänzende, harte Prismen, welche in Wasser und in kaltem Alkohol fast unlöslich und auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Es schmilzt bei 202°, ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird bei der Einwirkung von Chloracetyl bei Zimmertemperatur in ein Chlorid $C_{16}H_{12}Cl_2O_4$ umgewandelt, welches in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist, beim Erwärmen auf 150° sich gelb färbt und sich bei 198° unter vorherigem Schmelzen zersetzt. Beim Behandeln des Hydropiperoïns mit concentrirter Salpetersäure entstehen die Nitrirungsprodukte des Piperonals.

Das Isohydropiperoïn krystallisirt in seideglänzenden, weichen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, namentlich löst es sich in heissem Alkohol fast in jedem Verhältniss. Es schmilzt bei 135°, einmal geschmolzen und wieder erstarrt bei 132°. Mit Chloracetyl behandelt liefert es dasselbe Chlorid, mit Salpetersäure dieselben Nitrirungsprodukte wie das Hydropiperoïn.

Der Piperonylalkohol schmilzt bei 51°, ist in Aether und Alkohol in jedem Verhältniss, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich. Er zersetzt sich bei der Destillation unter Abscheidung von Kohle und Bildung

von Piperonal und anderen Produkten; mit den Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig. Mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl liefert der Piperonylalkohol dickflüssige Aether.

Phenylbutylalkohole (63) $C_{10}H_{14}O$.

Einen secundären Phenylbutylalkohol, $C_6H_5CH_2CH_2CH(OH)CH_3$, erhält man aus dem Aceto-Cinnamon, $C_6H_5CH:CHCOCH_3$, durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. Noch nicht ganz rein dargestellt. Krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 68°.

Einen tertiären Phenylbutylalkohol, das Benzyldimethylcarbinol (64) $C_6H_5CH_2C(OH)(CH_3)_2$, kann man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phenylacetylchlorid, $C_6H_5CH_2COCl$, darstellen. Er krystallisirt in langen Nadeln, die bei 20—22° schmelzen und bei 220—230° sieden.

Conyferylalkohol (74), $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CHCH_2OH)$ (1, 2, 4).

Zur Darstellung übergiesst man 50 Grm. reines Coniferin (s. Glycoside) mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers und fügt 0,2—0,3 Grm. Emulsin hinzu. Nachdem das Gemisch 6 bis 8 Tage bei 25—36° gestanden, ist in der Regel die Einwirkung vollendet und das Glycosid vollständig unter Wasseraufnahme in Coniferylalkohol und Traubenzucker gespalten ($C_{16}H_{22}O_8 - H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3$). Der Alkohol wird mit Aether ausgeschüttelt und aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt.

Prismatische Krystalle, welche bei 74—75° schmelzen. Leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Er geht sehr leicht in polymere Verbindungen über. Auch durch die Einwirkung verdünnter Säuren kann das Coniferin zersetzt werden, jedoch wird dabei der Coniferylalkohol sofort in einen harzartigen, amorphen Körper umgewandelt. Derselbe Körper, das Coniferetin, entsteht auch, wenn man die Lösungen des Coniferylalkohols mit Salzsäure versetzt. Bei der Reduction des Alkohols mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bildet sich ein nach Nelkenöl riechendes Oel, wahrscheinlich Eugenol, $C_6H_3(OH)(OCH_3)C_3H_5$. Bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160—200° wird Jodmethyl und Jodäthyl gebildet. Der Coniferylalkohol sowohl als das Coniferetin werden durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt und sodann mit rother Farbe gelöst. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern beide kleine Mengen von Vanillin. Das letztere bildet sich auch, wenn man den Coniferylalkohol der Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure unterwirft. Beim Schmelzen des Alkohols mit Kalihydrat entstehen Essigsäure und Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$.

Der Coniferylalkohol löst sich, wie die Phenole, leicht in Kali- und Natronlauge; lässt man die verdünnten alkalischen Lösungen langsam bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck verdunsten, so kann man krystallisirte Salze erhalten. Dampft man dagegen rasch ab, so scheidet sich der Coniferylalkohol als Oel wieder aus. Auch ein krystallisirtes Ammoniaksalz kann erhalten werden. Dasselbe entsteht unter Wärmeentwicklung, wenn man den Alkohol mit starkem, wässrigem Ammoniak übergiesst. Seine gelbgrüne Lösung in Wasser setzt, wenn man sie in offenen Gefässen stehen lässt, durch Verdampfen des Ammoniaks farblose Krystalle des Coniferylalkohols ab. Diese Eigenschaft des Ammoniaksalzes lässt sich mit Vortheil bei der Reindarstellung des Alkohols benutzen.

Sycocerylalkohol (75), $C_{18}H_{29}(OH)$. Wenn man das Harz von *Ficus rubiginosa* mit kaltem Alkohol auszieht, so wird der grösste Theil (das amorphe Sycoretin) gelöst. Behandelt man den Rückstand mit siedendem Alkohol, so krystallisirt beim Abkühlen des letzteren der essigsaure Sycocerylester aus.

Das so erhaltene Rohprodukt krystallisirt man wiederholt aus viel siedendem Alkohol um, den man dabei, um eine Verunreinigung in Lösung zu erhalten, jedesmal nur bis auf 40° abkühlen lässt. Man zieht sodann mit einer zur Lösung ungenügenden Menge auf 30° erwärmten Aethers aus, wobei eine andere fremde Substanz zurückbleibt, und krystallisirt schliesslich aus Alkohol, Aether oder Chloroform um.

Der Essigester krystallisirt aus Aether in flachen Prismen, aus Alkohol in dünnen Schuppen und schmilzt bei 118—120° Beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge liefert er den Sycocerylalkohol. Dieser krystallisirt aus Alkohol in wawellitähnlich angeordneten, sehr dünnen Krystallen, welche bei 90° schmelzen. Er ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich und liefert mit Benzoylchlorid behandelt einen Benzoësäureester, mit Acetylchlorid den Essigsäure-Sycocerylester. RÜGHEIMER.

Alkohol-Fabrikation.*) Von den verschiedenen Alkoholen ist es namentlich der mit Wasser vermischte Aethyl-Alkohol (Spiritus, Weingeist, Sprit, Branntwein), der wegen seiner ausgedehnten Anwendung in Technik und Haushalt eine fabrikmässige Darstellung erfährt. Seine Gewinnung geschieht auf dem Wege des sogen. Brennprocesses aus zucker- oder stärkemehlhaltigen Materialien.

Die Herstellung weingeistiger Flüssigkeiten durch Gährung von zuckerhaltigen Lösungen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, während man die Verwendung von Korn und sonstigen stärkemehlhaltigen Stoffen erst in der Mitte des 17. Jahrhunderts von Schweden aus kennen lernte. Als Rohmaterialien der ersten Art sind zu nennen Fruchtsäfte, Zuckerrüben und die Melasse der Zuckerfabriken; die Hauptrepräsentanten der zweiten Gruppe sind dagegen Kartoffeln, Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Reis etc Theils nur vereinzelt, theils probeweise haben Topinamburknollen, Ross-Kastanien, Rennthiermoos, Krapp u. dgl. Beachtung gefunden, ja in neuester Zeit hat man es sogar versucht, die Cellulose des Holzes der Spiritusfabrikation nutzbar zu machen.

Durch das in Deutschland herrschende Maischraum-Steuersystem sind wir gezwungen, aus möglichst concentrirten Maischen möglichst viel Alkohol zu gewinnen, und so verbietet sich die Verarbeitung von Zucker-Rüben bei uns von selbst. Die Cerealien werden um ihres hohen Marktpreises willen mehr nur in der Branntweinbrennerei verwendet, während Kartoffeln und Mais die vorzüg-

---

*) M. MÄRCKER, Handbuch der Spiritusfabrikation, II. Aufl. Berlin 1880. III. Aufl. im Druck. Jos. BERSCH, Spiritusfabrikation u. Presshefebereitung (Berlin 1881). Derselbe, Die Hefe u. die Gährungserscheinungen, Berlin 1879. K. STAMMER, Die Branntweinbrennerei u. deren Nebenzweige in OTTO BIRNBAUM's landwirthschaftlichen Gewerben, Braunschweig 1876. K. STAMMER, Wegweiser in der Branntweinbrennerei, Braunschweig 1876. A. SCHÖNBERG, Populäres Handbuch der Spiritus- und Presshefefabrikation, II. Aufl. (aus HARTLEBEN's Bibliothek). A. KÖRTE, Die Branntweinbrennerei nach prakt. Erfahrungen, Breslau 1876. L. GUMBINNER, Prakt. Wegweiser zur Spiritusfabrikation, Leipzig 1874. UDO SCHWARZWÄLLER, Lehrbuch der Spiritusfabrikation, Leipzig 1874. H. HUSS, Der gesammte Brennereibetrieb, VI. Aufl., Berlin 1875. »Die deutsche Spiritusindustrie im Jahre 1877«, stenograph. Bericht der Verhandlungen des Vereins deutscher Spiritusfabrikanten. D. SAVALLE, Appareils et procedés nouveaux de distillation, Paris 1876. P. DUPLAIS, Traité de la fabrication des liqueurs et de la distillation des alkohols, IV. édit., Paris 1877. Zeitschriften: »Zeitschrift für die Spiritusindustrie«; »Zeitschrift für die deutsche Spiritusfabrikation«; »Zeitschrift des landwirthschaftl. Centralvereins der Prov. Sachsen«; »Landwirthschaftl. Jahrbücher«; »Landwirthschaftl. Versuchsstationen«; »Centralblatt für Agriculturchemie«; »Journ. für Landwirthschaft«; »Der Landwirth«; »Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn (O. KOHLRAUSCH)«; »Neue Zeitschrift für die öster.-ungar. Spiritusindustrie (HATSCHEK)«; »Jahresberichte von R. WAGNER« u. a. m.

lichsten Ausgangsmaterialien für die Spiritusfabrikation im Grossen bilden. Dabei wird der Mais entweder für sich oder zusammen mit Kartoffeln verarbeitet, welch letzteres insbesondere deshalb geschieht, um den Nährwerth der schliesslich erhaltenen Destillationsrückstände (Schlempe) zu verbessern.

Nach J. KÖNIG enthalten im Mittel:

	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stärke	Holzfaser	Asche	Zucker	Gummi u. Dextrin
Kartoffel . .	75·77	1·79	0·16	20·56	0·75	0·97		
Gerste . . .	13·78	11·16	2·12	62·25	4·80	2·63	1·56	1·70
Roggen . .	15·26	11·43	1·71	62·00	2·01	1·77	0·95	4·88
Mais . . .	13·88	10·05	4·76	66·78	4·59	3·23		

Von diesen Bestandtheilen ist die Stärke der werthbestimmende und es ist die Aufgabe des Brennereibetriebs, dieselbe durch Umwandlung in Zucker und nachherige Vergährung des letzteren möglichst vollständig in Alkohol überzuführen. Dank der sehr eingehenden Beschäftigung zahlreicher Chemiker mit den Vorgängen des Brennprocesses und Dank der ausserordentlichen Vervollkommnung der diesem Industriezweige dienenden Apparate und Maschinen, hat sich derselbe aus kleinen Anfängen innerhalb der kurzen Zeit von 15—20 Jahren zu einem der best durchforschten und blühendsten der ganzen chemischen Technik emporgearbeitet, so dass jetzt in den Brennereien eine ganz ungewöhnlich rationelle und vollständige Ausnützung des Rohmaterials erreicht wird. Die wichtigsten Aufschlüsse in dieser Richtung verdankt die Spiritus-Industrie den zahlreichen Untersuchungen, welche von M. MÄRCKER in Halle sowie von M. DELBRÜCK, Vorsteher der Versuchsstation deutscher Spiritusfabrikanten in Berlin ausgeführt worden sind.

Die Gewinnung des Alkohols aus stärkemehlhaltigen Rohmaterialien zerfällt in die folgenden drei Operationen: Die Darstellung der süssen Maische durch Umwandlung der Stärke in Zucker und Dextrin; die Darstellung der weingahren Maische durch Vergährung der zuckerhaltigen süssen Maischen, und endlich das Abbrennen, d. i. Destilliren des vergohrenen Maischmaterials.

Wo es sich um Verarbeitung von zuckerhaltigen Materialien handelt, fällt selbstredend die Darstellung der »süssen Maischen« fort, so dass hier nur noch die Gährung und die Destillation zur Anwendung kommen.

I. Die Darstellung der süssen Maischen.

Das einzumaischende Material muss zunächst, sofern dies, wie bei den Kartoffeln, nöthig ist, durch Sieben und Waschen von stets anhaftendem Schmutz und etwa beigemischten Steinen so viel als möglich befreit werden. Unabhängig von der Natur des Materials erschliesst man die Stärke desselben der nachherigen Einwirkung der verzuckernden Diastase durch Dämpfen und eine sich daran anreihende mechanische Zerkleinerung, worauf nach dem Abkühlen der Maische auf 50—60° C. dieselbe verzuckert wird. Die Verzuckerung geschieht vermittelst des in einer besonderen Operation herzustellenden »Malzes«.

a) Die mechanische Reinigung der Kartoffeln wird bewerkstelligt in einer Waschtrommel von 2—3 Meter Länge und 0,5 bis 1 Meter Durchmesser, welche um eine horizontale Achse rotirt und fast bis zu dieser in einen Wasserbehälter eintaucht. Vor dem Einbringen in diese Trommel werden die Knollen durch Rütteln auf siebartigen Vorrichtungen von lose anhaftendem Erdreich und Steinen befreit. Nach Passiren der Waschtrommel werden sie auf einem Elevator

in das Dampfgefäss transportirt; Korn und Mais werden nur durch Sieben oder mit Hülfe einer Getreidereinigungsmaschine von Staub und Spreu befreit.

b) Das Dämpfen. Die stärkemehlhaltigen Materialien enthalten die Stärke in Form von kleinen Körnern, von welchen stets eine grössere Anzahl von einer dünnen, aus Cellulose bestehenden, im Querschnitt meist unregelmässig fünfeckigen Membran umschlossen ist. Für die Spiritusfabrikation ist es wichtig, diese Zellen zu zersprengen und so die Stärke zur weiterhin stattfindenden Verzuckerung blos zu legen. Das Zersprengen der Zellmembranen wird von den Stärkekörnern selbst besorgt, da dieselben in kaltem Wasser allerdings langsam, rascher jedoch in heissem bedeutend aufquellen.

Das Dämpfen geschieht entweder, wie beispielsweise bei dem Getreide und manchmal beim Mais, in demselben Gefäss (Vormaischbottich), in welchem später die Verzuckerung vorgenommen wird, oder aber in besonderen neben diesen aufgestellten Dämpfern; so bei der Verarbeitung von Kartoffeln, oder Kartoffeln mit Mais oder Mais allein.

Kartoffeln. Bei dem sehr wasserreichen Material, wie es mit rund 70% Wasser in den Kartoffeln vorliegt, genügt die natürliche Feuchtigkeit zur Quellung der Stärke, und der Dämpfprocess wird deshalb ohne oder mit nur sehr geringem Wasserzusatz ausgeführt. Der ältere Kartoffeldämpfer besteht in einem cylindrischen oder nach oben sich schwach konisch verengenden Gefäss aus Holz oder Eisenblech mit doppeltem Boden, von welchen der obere ein Siebboden ist. In das Fass ragt etwa bis zur Mitte ein Dampfeinströmungsrohr, ausserdem hat es oben und unten eine Arbeitsöffnung zum Füllen, bezw. Entleeren, wie auch einen Abflusshahn unterhalb des Siebbodens, aus welchem Luft, überflüssiger Dampf und Condenswasser abgelassen werden kann. In diesem Fasse werden die Kartoffeln während 1—1½ Stunden der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt.

Mais und Getreide. Da Mais und Getreide das zum Quellen der Stärke nöthige Wasser nicht wie die Kartoffeln besitzen, so muss ihnen dasselbe beim Dämpfen von aussen zugeführt werden. Nach dem älteren Verfahren arbeitet man nie in besonderen Dämpfern, sondern man teigt die Materialien in geschrotenem Zustande mit Wasser von 65—75° C. in dem Vormaischbottich, einem mit mechanischem Rührwerk versehenen etwa 4000—6000 Liter fassenden oben offenen Gefässe ein, während das Rührwerk arbeitet; und zwar nimmt man auf 1 Th. Schrot etwa 3½—4½ Th. Wasser, so dass aus 100 Kilo Schrot 375—475 Liter Maische resultiren. Durch eingelassenen Dampf wird die Masse alsdann eine Stunde lang auf 90° bis höchstens 95° C. erhitzt, wodurch die Aufschliessung der Stärke erfolgt. In neuerer Zeit werden übrigens auch Mais und Getreide unzerkleinert in Apparaten gedämpft, von welchen weiter unten die Rede sein wird.

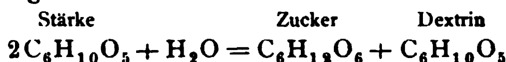
c) Die mechanische Zerkleinerung hat den Zweck, die zwar in ihrer inneren Struktur durch Zerplatzen der Zellmembranen veränderten, äusserlich aber doch noch in derberen Klumpen zusammenhängenden Maischmaterialien in einen dünnen, gleichmässigen Brei zu verwandeln, was für die nachfolgende Verzuckerung ein unerlässliches Erforderniss ist. Bei Korn und Mais wird das schon durch das Rührwerk des Vormaischbottichs erreicht. Dagegen lässt man die Kartoffeln aus dem Dämpffass direkt auf Quetschwalzen, glatt oder gerieft, aus Stein oder Eisen gefertigt, fallen, welche dieselben zu einem gleichmässigen Brei zerquetschen.

d) Bereitung des Malzes. Zur Ueberführung des in der Maische erschlossenen Stärkemehles in Zucker dient das in der keimenden Gerste sich be-

sonders reichhaltig vorfindende Ferment, die Diastase. Da jedoch weder die ungekeimte Gerste, noch auch das völlig aufgebrochene Korn den Maximalgehalt an Diastase aufweisen, sondern dieser dann vorhanden ist, wenn der Blatt-Keim im Korn etwa $\frac{2}{3}$ der Kornlänge erreicht hat, so ist es, um mit einem möglichst geringen Quantum Gerste auszukommen, ein besonders zu beachtendes Erforderniss, gerade in diesem Stadium die Keimung zu unterbrechen.

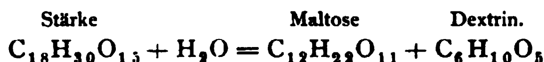
Die in besonderen Quellbottichen (Quellstock) in Wasser aufgequollene und in flachen Haufen in mässig warmen Souterrain- oder Kellerräumen ausgebreitete und zur Keimung gebrachte Gerste wird »Malz«*) genannt. Es kann dasselbe entweder direkt und dies ist der häufigere Fall, als »Grünmalz«, oder nachdem es mittelst heisser Luft auf Darren getrocknet wurde, als »Darrmalz« Verwendung finden. Ebenso wie es nöthig war, die Stärke durch thunlichste Zerkleinerung des Maischmaterials gut zugänglich zu machen, so muss auch durch eine solche Zerkleinerung des Malzes die Wirkung der Diastase möglichst befördert werden. Zu diesem Zwecke wird das Malz entweder auf Mühlsteinen, oder besser mittelst Quetschwalzen mit verstellbaren Lagern, sogen. Malzquetschen, zerquetscht und darauf mit Wasser zu einer dünnen Milch angerührt. Sehr wirksame Malzquetschen sind in neuerer Zeit von BOHM und von ELLENBERGER construirt.

e) Die Verzuckerung der Stärke. Während man früher annahm, dass durch die Einwirkung der Diastase auf Stärke nach der Gleichung:



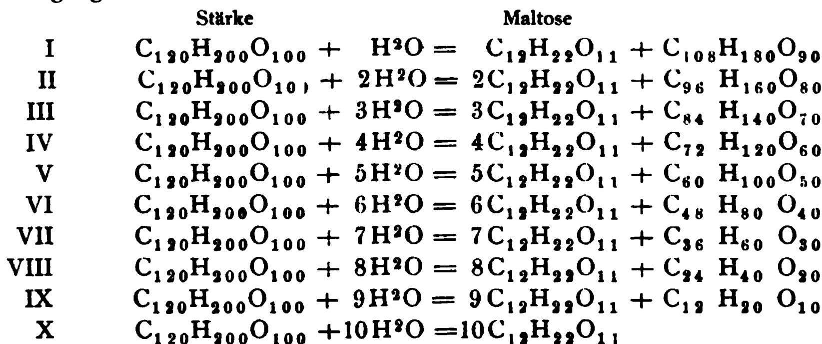
$$\underset{\text{Stärke}}{2C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

Dextrin und Traubenzucker entstehe, hat man in neuerer Zeit, namentlich durch die Arbeiten von DUBRUNFAUT, SULLIVAN, MAERCKER und SCHULTZE, erfahren, dass die entstehende Zuckerart nicht Dextrose, sondern Maltose ist, und dass die Reactionsgleichung in folgender Weise unter Zugrundelegung eines verdreifachten Stärkemoleküls zu schreiben ist:



$$\underset{\text{Stärke}}{C_{18}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

BROWN und HERON nehmen in allerneuester Zeit das Stärkemolekül noch viel höher, nämlich verzehnfacht an und kommen damit den praktischen Verhältnissen des Verzuckerungsvorganges am nächsten, indem sie den diastatischen Vorgang ansehen als einen »Abbau« des Stärkemoleküls von



	Stärke		Maltose	
I	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ H^2O =$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{108}H_{180}O_{90}$
II	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 2H^2O =$	$2C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{96}H_{160}O_{80}$
III	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 3H^2O =$	$3C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{84}H_{140}O_{70}$
IV	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 4H^2O =$	$4C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{72}H_{120}O_{60}$
V	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 5H^2O =$	$5C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{60}H_{100}O_{50}$
VI	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 6H^2O =$	$6C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{48}H_{80}O_{40}$
VII	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 7H^2O =$	$7C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{36}H_{60}O_{30}$
VIII	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 8H^2O =$	$8C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{24}H_{40}O_{20}$
IX	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 9H^2O =$	$9C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ C_{12}H_{20}O_{10}$
X	$C_{120}H_{200}O_{100}$	$+ 10H^2O =$	$10C_{12}H_{22}O_{11}$	

Bemerkenswerth ist, dass die für die Einwirkung der Diastase günstigste Temperatur bei etwa 50—60° C. liegt, und dass über 75° C. die Wirksamkeit der Diastase vollkommen erlischt. Da nun das Maischmaterial aus den Quetschwalzen meist mit einem höheren Wärmegrad hervorgeht, so muss es entweder durch

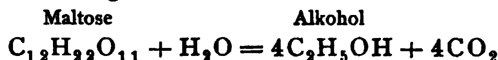
*) s. Art. Bierbrauerei.

Zusatz von kaltem Wasser oder durch indirekte Kühlung in dem Vormaischbottich bis auf die Maischtemperatur abgekühlt werden. Alsdann wird die Maischmilch unter Umrühren zugesetzt und zwar sind dabei $2\frac{1}{2}$ Kilo Grünmalz auf je 100 Kilo Kartoffeln ausreichend. Der ursprünglich zähe Kartoffelbrei verflüssigt sich nach kurzer Zeit, und in der resultirenden »süssen Maische« ist jetzt unter den günstigsten Bedingungen die Stärke bis auf $\frac{4}{5}$ in gährungsfähige Maltose verwandelt. Um auch das letzte Fünftel der Alkoholgewinnung noch nutzbar zu machen, sorgt man dafür, dass die Diastase den Verzuckerungsprocess noch lebensfähig überdauert; sie führt dann durch die sogen. Nachwirkung noch während der Gährung das nicht gährungsfähige Dextrin in vergährbare Maltose über. Die nachwirkende Kraft der Diastase wird namentlich durch Milchsäuregährung zerstört, weshalb diese durch Beobachtung äusserster Sauberkeit wie auch durch möglichst rasches Abkühlen der Maische auf die Vergährungstemperatur möglichst zu unterdrücken ist.

Anstatt der Diastase bezw. des Malzes ist von Leplay die Schwefelsäure zur Verzuckerung der Stärke namentlich in Mais und Korn empfohlen und auch angewendet worden, jedoch hat sich dieses Verfahren in der Praxis noch nicht einbürgern können.

II. Die Herstellung der weingaren Maische.

Um die in Maltose umgewandelte Stärke nach der Gleichung



$$\underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Alkohol}}{4C_2H_5OH} + 4CO_2$$

in Alkohol überzuführen, bedarf es der gährungserregenden Wirkung des Hefepilzes. In Bezug auf die Theorie der Gährungserscheinungen verweisen wir auf den Artikel »Gährung« und erörtern hier nur die technisch in Frage kommenden Verhältnisse.

Hefebereitung. Während man früher die zur Vergährung nöthige Hefe aus Bierbrauereien entnahm, stellt man sie jetzt in den Brennereien selbst her. Zu diesem Zwecke maischt man zunächst geschrotenes *Gerstengrünmalz* mit Wasser von ca. 60° C. zum Zwecke der Verzuckerung der Stärke ein. Es wirkt bei dieser Temperatur die Diastase des Malzes kräftig auf die darin enthaltene Stärke und wird so in kurzer Zeit eine vollständige Verzuckerung bewirkt. Die süsse Maische wird nun an der Luft bis auf 50° C. abgekühlt und jetzt tritt durch das in den Hefekammern von früheren Hefebereitungen sich reichlich vorfindende Milchsäureferment eine kräftige Milchsäuregährung ein, durch welche die stickstoffhaltigen zur Ernährung des Hefepilzes nothwendigen Stoffe des Malzes in diffusible Form übergeführt werden.

Nachdem dieser Säurungsprocess 20—24 Stunden gedauert hat, kühlt man auf die der Hefeentwickelung günstigste Temperatur von 18—19° C. ab und versetzt nun die Maische mit einer Aussaat von $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Mutterhefe — bei Anfang der Campagne aus einer Brauerei, später aus der Brennerei selbst entnommen. — Die Vorschriften zur Hefebereitung zeigen übrigens zahlreiche Abweichungen. Man ersetzt das Malz in seltenen Fällen wenigstens theilweise durch Kartoffeln oder wendet statt Grünmalz, besonders beim Brennen von Melasse *Darrmalz* an. In neuester Zeit erspart man sogar die Anwendung von Malz vollständig durch Bereitung der *Schlempehefe*.

Abkühlung der Maische. Um die süsse Kartoffelmaische mit Hülfe der Hefe in alkoholische Gährung zu bringen, muss sie zunächst von der Verzuckerungstemperatur 50—60° C. auf die Anstelltemperatur von 15—18° C. abgekühlt werden.

Dies geschieht entweder durch Luft oder durch kaltes Wasser. Im ersteren Fall wird die Maische auf flachen Kühlschiffen von Eisenblech ausgebreitet und umgerührt, während durch Windflügel oder Ventilatoren für raschen Luftwechsel und rasche Verdampfung des Wassers, was wieder die Abkühlung herbeiführt, gesorgt wird. Je dicker die Maische, desto stärker wird gekühlt.

Bei der Wasserkühlung hat man verschiedene Systeme zu unterscheiden. Die Röhrenkühler von NÄGELI, von VENULETH und ELLENBERGER u. A. beruhen ganz auf dem Princip des LIEBIG'schen Kühlers; der LAWRENCE'sche Flächenkühler ist eine Combination von Luft und Wasserkühlung.

Die dritte Methode, die Maischekühlung im Vormaischbottich, ist weiter unten (bei den neuen Maischapparaten) beschrieben.

Für den Fall, dass in warmer Jahreszeit die Kühlung mit Luft oder Wasser nicht ausreicht, kann die Abkühlung mittelst Eis, welches in Eimern in die Maische eingesetzt wird, bewirkt werden.

Die Gährung der süssen Maische wird in hölzernen Bottichen, am besten aus Eichen- oder Kiefernholz gefertigt und von 3—4000 Litern Inhalt, vollzogen. Sie sind in einem luftigen, hohen, möglichst gleichmässig temperirten und gut ventilirten Raume aufgestellt und dürfen wegen des Steigens der Maische bei der Gährung nur bis zu $\frac{8}{10}$ oder höchstens $\frac{11}{12}$ mit der gekühlten süssen Maische gefüllt sein. Die Gährung wird durch Vermischung mit Hefe eingeleitet, doch wird die letztere dabei niemals direkt zum Maischmaterial gebracht, sondern man pflegt dieselbe zunächst mit noch warmer, süsser Maische vorzustellen, d. h. man mischt die Hefe je nach der Concentration der zu vergährenden Maischen mit mehr oder weniger des Maischmaterials und überlässt dieselbe mehrere Stunden sich selbst, wodurch eine starke Vermehrung der Hefe stattfindet.

Dieses vorgestellte Hefequantum fügt man nun unter kräftigem Umrühren zu der Hauptmasse der Maische, und alsbald beginnt eine weitere Vermehrung der Hefe, ein Stadium, welches man mit Vorgährung bezeichnet. Dasselbe währt etwa einen Tag. Nach dieser Zeit beginnt die Hefe ihre zuckerspaltende Kraft zu äussern, die sich durch eine kräftige und stürmische Kohlensäureentwicklung und eine Temperatursteigerung auf 30—32° C. zu erkennen giebt.

Je nach den hierbei auftretenden äusseren Erscheinungen spricht man von steigender und fallender Gährung, von Deckengährung, wälzender Gährung, Schaumgährung, wilder Gährung etc. Dieselben bilden wichtige Merkmale für den richtigen Verlauf des Gährungsprocesses. Diese Hauptgährung dauert etwa 8—12 Stunden, worauf bei der folgenden Nachgährung die Erscheinungen wieder nachlassen und die Temperatur sinkt, bis nach ca. 72 Stunden der Gährungsprocess beendigt ist. Die Maltose ist nun in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, das noch nicht verzuckert gewesene Dextrin, durch die vorhandene Diastase nachträglich in Maltose übergeführt, ebenfalls vergährt.

Die neueren Maischapparate.

Dieselben verfolgen mit besserer Verwerthung der Stärke durch weitergehende Verzuckerung und Vergährung vor Allem die Vereinigung der einzelnen Operationen des Maischprocesses theilweise auch der Gährung in einem Apparat.

HOLLEFREUND's Verfahren. Hierbei sind die Processe des Dämpfens, der Zerkleinerung und Verzuckerung der Kartoffeln vereinigt und wird wie bei sämmtlichen neueren Methoden ein erhöhter Aufschluss der Stärke durch stark gespannte Dämpfe bewirkt. Der Apparat besteht aus einem liegenden Kessel mit

Rührer und steht mittelst eines oben aufsitzenden Helms mit einer Luftpumpe, die in den meisten Fällen auch als Druckpumpe wirken kann, in Verbindung. Ausserdem sind Zuleitungen für Wasser, Dampf, Malz, ferner Mannloch, Manometer und Thermometer vorhanden. Die Reihenfolge der Operationen ist meist die folgende: Einfüllen der Kartoffeln, Zuleitung gespannten Dampfes bis zu 2—3 Atmosphären Ueberdruck, Bewegung des Rührers nachdem die Kartoffeln durch das vorhergehende Dämpfen weich geworden sind, Abblasen des Dampfes, Abkühlung auf die Maischtemperatur von 70—72° durch Evacuiren, Verzuckerung durch Einsaugen des mit Wasser angerührten Malzes und Ableitung der Maische durch Einpressen von Luft mittelst der Luftpumpe. Die Entleerung kann auch mit Hülfe eines Montejus vorgenommen werden. Inclusive Reinigung des Kessels dauert die ganze Vormaischung hierbei nur 2½—3¼ Stunden. Für einen Maischraum von 4000 Liter giebt man dem HOLLEFREUND'schen Kessel 6000 Liter Capacität, was einer Länge von 3 Metern und einem Durchmesser von 1,6 Metern entspricht.

Der Apparat von BOHM ist von ähnlicher Form wie der vorher beschriebene, anstatt der Luftpumpe zeigt derselbe jedoch Wasserkühlung, wobei das Kühlwasser durch ein hohles Rührwerk circulirt. Dabei ist die Möglichkeit geboten, die Masse nicht bloss bis zur Maischtemperatur, sondern am Schlusse sogar auf die Gährtemperatur zu kühlen und also einen besonderen Kühlapparat zu vermeiden. Inclusive Abkühlung auf die Gährtemperatur und Reinigung des Apparates beanspruchen hierbei die sämmtlichen vorbereitenden Operationen bis zur Gährung nur 4—5 Stunden Zeit. Pro 2000 Liter Maischraum rechnet man etwa 3000 Liter Kesselcapacität.

HENZE's Appparat besteht aus einem Dampfkessel, welcher sich nach seiner Construction wieder mehr dem alten Dämpffass anschliesst, nur zieht sich sein Boden trichterartig zusammen und führt die gedämpften Kartoffeln durch einen Hahn oder ein Ventil in den Vormaischbottich. Auch in der Zuleitung des Dampfes zeigt er insofern Verschiedenheiten gegen die alte Einrichtung, als man besonderen Werth auf möglichste Vertheilung des einströmenden Dampfes legt, wofür die verschiedenartigsten Vorrichtungen (von AVENARIUS, LEINHAAS u. A.) construirt sind. Die Kartoffeln werden unter 2—4 Atmosphären Druck gedämpft, alsdann sofort und womöglich unter gleich starkem Druck ausgeblasen, wobei sie den unten angebrachten Hahn oder das Ventil in enger Stellung passiren müssen, also zerrissen und zerkleinert werden. Sie gelangen nun zu dem Malz in den Vormaischbottich, der mit guter Wasserkühlung versehen sein muss, denn da die Kartoffelmasse überhitzt heraustritt, würde ohne Zweifel ein Verbrennen des Malzes eintreten, wenn man nicht eine rasche Abkühlung der Maische bewirkte. Diese Kühlung kann bewerkstelligt werden entweder in der Weise, dass man vermittelst eines Mantels kaltes Wasser um den Maischbottich circuliren lässt, oder besser mittelst besonderer Kühlvorrichtungen wie hohle Rührer, feststehende Kühltaschen (HAMPEL) für kaltes Wasser etc., wobei es wieder möglich ist die Maische zum Schluss bis auf die Gährtemperatur zu bringen. Die Dauer der Operationen mit Kühlung auf die Gährtemperatur schwankt bei den verschiedenen Arten des Arbeitens zwischen 2¼—4 Stunden. In der Capacität des Apparates soll man nach MÄRCKER nicht über 3000—4000 Kilogrm. Kartoffeln hinausgehen. Die zahlreichsten Modificationen findet man grade bei diesem HENZE'schen Apparat: anstatt des Ausblaseventils eingelegte Roste, durch die sich die Kartoffeln durchpressen müssen (LEINHAAS, ECKERT), Exhaustoren zum Herausholen der Massen aus dem Dämpfer, Zwischenkühlvorrichtungen etc. Ganz be-

sonders aber hat der Apparat Aenderungen erfahren durch die Nachzerkleinerungsvorrichtungen, von welchen hier speciell der

ELLENBERGER'sche Apparat kurz beschrieben sei. Der Vormaischbottich, in welchen die Massen aus dem HENZE'schen Dämpffass gepresst werden, hat die Form des in den Papierfabriken schon längst angewendeten Zerkleinerungsapparates, des sogen. Holländers. Derselbe besteht aus einem in seinem Grundriss oblongen Trog, in welchem eine mit Schienen besetzte Trommel läuft, durch deren Drehung die festen Massen an der Bodenplatte zerrieben werden. Letztere ist gegenüber der Trommel ebenfalls mit Schienen besetzt, so zwar, dass sich diese mit den Schienen der Trommel kreuzen und eine scheerenartige Wirkung hervorbringen. Diese Zerkleinerungsvorrichtung wird während des Dämpfens auch zum Zerkleinern des Malzes benützt. Die Dauer der ganzen Vormaischung ist hier blos 2—3 Stunden.

LWOWSKI verwendet statt des gewöhnlichen Holländers eine ähnliche Einrichtung mit einer kleinen Centrifugal-Mühle, ebenso CAMIN und NAUMANN; PAUKSCH ein kleines Flügelrad.

Als ein Vorzug aller dieser Maischapparate, welche mit Hochdruck arbeiten, muss die Möglichkeit bezeichnet werden, dass in denselben ausser Kartoffeln auch Mais und Getreide verarbeitet werden können, sowie vor Allem, dass die Stärke weit vollständiger als bei dem alten Verfahren aufgeschlossen wird und dass die Gährung in ca. $\frac{2}{3}$ der Zeit (48 Stunden) verläuft, welche zur Vergährung der nach älterer Methode hergestellten Maischen nöthig ist.

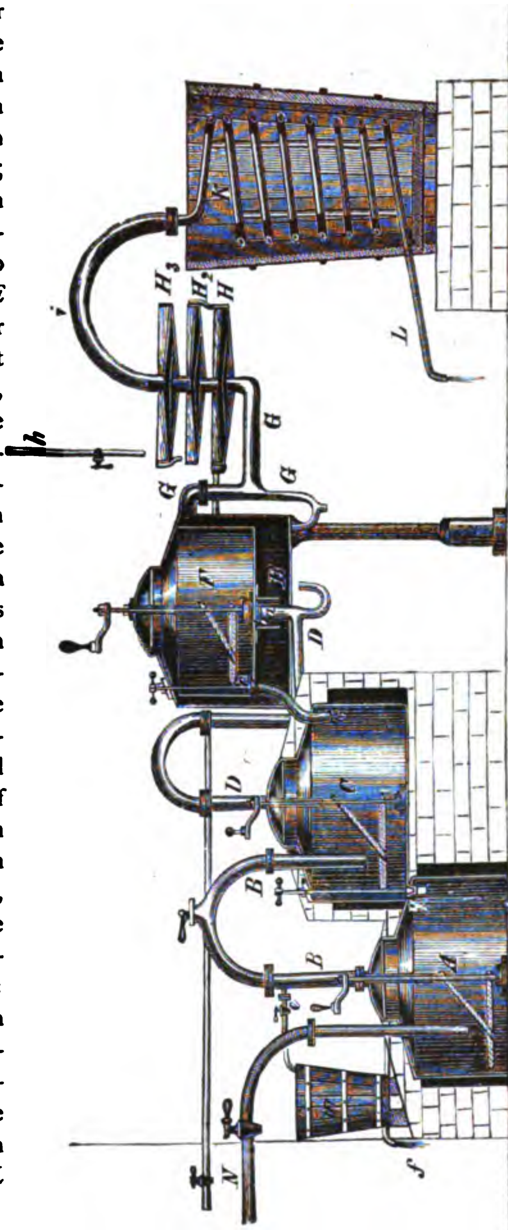
III. Das Abbrennen der Maische.

Zur Gewinnung des Alkohols aus der vergohrenen Maische unterwirft man diese einer Destillation. Die flüchtigen Bestandtheile in erster Linie also Alkohol, theilweise aber auch Wasser, die höheren Homologen des Alkohols, Essigsäure und Säureäther gehen dabei in das Destillat, die nicht flüchtigen wie die Trebern, unvergohrener Zucker, Salze sowie auch ein Theil des Wassers bleiben im Rückstand und bilden die Schlempe.

Da man durch einmalige Destillation aus einer Maische wie sie der Brennereibetrieb liefert, also mit 8—12 § Alkoholgehalt, nur ein etwa 20—30prozentiges Produkt erhält, muss dieses einer zweiten, eventuell einer dritten und vierten Destillation unterworfen werden, Operationen die man mit Rectification bezeichnet. Da man jedoch zur Herstellung eines hochprozentigen Weingeistes den Rectificationsprozess zu oft wiederholen müsste, hat man noch einen weiteren Prozess, die Dephlegmation hinzugefügt. Dieselbe besteht darin, dass man das Gemisch von Alkohol- und Wasserdampf auf eine solche Temperatur abkühlt, dass nicht das Ganze, sondern nur ein Theil condensirt wird und da von beiden der Alkohol den niedrigeren Siedepunkt besitzt, bleibt dieser dampfförmig, während das Wasser grossentheils verdichtet wird. Auch dieser Prozess wird mehrmals wiederholt. Alle diese Operationen werden zur Zeit fast überall in einem Appatat zur Ausführung gebracht.

Apparat von PISTORIUS. Derselbe ist in Fig. 13 abgebildet. In dem untersten der drei treppenförmig angeordneten Gefässe A wird Maische durch direktes Feuer erhitzt und zugleich mit dem Rührwerk kräftig bewegt. Die durch das Rohr B entweichenden, noch stark wässerigen Spiritusdämpfe treten in die den Kessel C erfüllende Maische, in welchem letztere durch die unter A abstreichenden Feuergase erwärmt wird, ein, werden hier gewaschen, bereichern sich weiter mit Alkohol und werden durch das Rohr D in den obersten Raum E geleitet, in

welchem sie zum Vorwärmen der in *F* befindlichen frischen Maische dienen. Der Eintritt der Dämpfe in den Rectificator *E* geschieht durch das Rohr *a* über welches eine nach unten offene Kappe *b* gestülpt ist; die eintretenden Dämpfe werden nun theilweise an den Wänden des Vorwärmers *F* condensirt, tropfen herab und sammeln sich am Boden von *E* bis sie die Kappe *b* absperren. Der nachfolgende Spiritusdampf muss jetzt das kältere Condensat durchstreichen, ein grosser Theil der Wasserdämpfe und die etwa mechanisch aus *C* mitgerissenen schwersiedenden Verunreinigungen werden zurückgehalten und die rectificirten Alkoholdämpfe gelangen durch das Rohr *G* in den Dephlegmator. Dieser besteht aus den drei linsenförmigen Gefässen H H_2 H_3, welche von ihrer Peripherie mit hohem Rand zur Aufnahme von Kühlwasser versehen sind. Letzteres wird durch *h* zugeführt und läuft von H_3 auf H_2 und von da auf *H*. Im Innern der Dephlegmatoren sind Schirme angebracht, an welchen sich die aufsteigenden Dämpfe brechen, um so unter der gekühlten Decke vertheilt zu werden. Das in den Dephlegmatoren condensirte »Phlegma« fliesst durch das Steigrohr *G* in den Rectifikator *E* zurück, die abstreichenden Dämpfe von concentrirtem Weingeist werden durch das Rohr *i* in die Kühlschlange *K* geleitet, hier durch Wasserkühlung condensirt und bei *L* als reiner Sprit aufgefangen.



(Ch. 18.)

Die Maische wird im PISTORIUS'schen Apparat den Dämpfen entgegengeführt. Man füllt nämlich in den Vorwärmer *F* aus dem Gährbottich frische Maische ein, während aus *A* und *C* Dämpfe abgetrieben werden. Sobald die Maische in *A* vollkommen entgeistet ist, entfernt man die Schlempe, lässt durch Oeffnen des Ventils *g* die Maische aus *C* in *A* eintreten, ebenso die in *F* vorgewärmte Maische durch Oeffnen des Ventils *c* nach *C* laufen und füllt nun den Vorwärmer *F* von neuem. Vor dem Entleeren der Blase *A* prüft man die daraus entweichenden Dämpfe darauf, ob sie völlig entgeistet sind. Dazu ist ein Seitenröhrchen mit Hahn *e* und Kühlschlange vorhanden, aus deren unterem Ende bei *f* die condensirte Flüssigkeits-

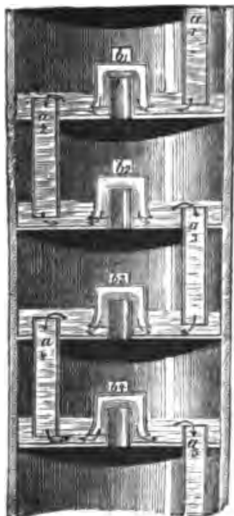
probe abfliesst, die dann mittelst Alkoholometer zu prüfen ist. Statt der Erhitzung der Maische durch direktes Feuer wird, wenn grössere Dampfkraft zur Verfügung steht, vielfach auch Dampf benützt.

Eine wichtige Constructionsänderung des PISTORIUS'schen Apparates, die man in neuerer Zeit findet, besteht darin, dass man die einzelnen Theile nicht treppenartig neben einander, sondern senkrecht übereinander anordnet, wodurch wesentlich an Raum und Wärme gespart wird.

Colonnen-Apparate.

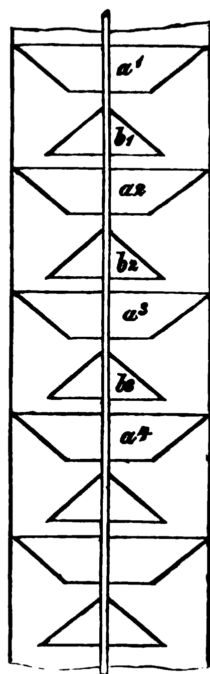
Trotz der vielen Vorzüge, welche der Apparat von PISTORIUS bietet, ist man bei ihm doch noch nicht stehen geblieben, sondern man hat sich bestrebt, Apparate zu construiren, die einen vollkommen continuirlichen Betrieb ermöglichen. Solche Apparate sind zuerst von SAVALLE, C. v. SIEMENS, Gebr. SIEMENS, ILGES u. A. angegeben. Nebenstehende Skizze Fig. 14 (nach MÄRCKER, Handb. d. Spiritusfabrikation) veranschaulicht das charakterisirende Princip des SAVALLE'schen Colonnen-Apparates.

Die cylindrische Maischkolonne ist durch gleichweit von einander entfernte Scheidewände in einzeln übereinander liegende Kammern getrennt. Die abzutreibende Maische wird oben bei a^1 in continuirlichem Strome eingefüllt, steigt in der Kammer bis sie durch den diametral von a^1 angebrachten Ueberlaufstutzen a^2 in die nächste Kammer tritt und so fort, bis endlich am unteren Ende der Colonne die abgetriebene Schlempe abläuft.



(Ch. 14.)

In diesen Apparaten geschieht das Erhitzen der Maische nur durch Wasserdampf, der wieder der Maische entgegengeführt wird, denn er tritt bei b^4 in die unterste Kammer, wird durch die Prellkapsel gezwungen, die Maische zu durchstreichen, tritt dann durch b_3, b_2 und b_1 hindurch und wird von hier aus in den Rektifikator, den Dephlegmator und schliesslich in den Kühler geleitet. Von den verschiedenen Colonnen-Apparaten sei hier nur der in der Brennerei neuerdings viel verwendete ILGES'sche beschrieben.

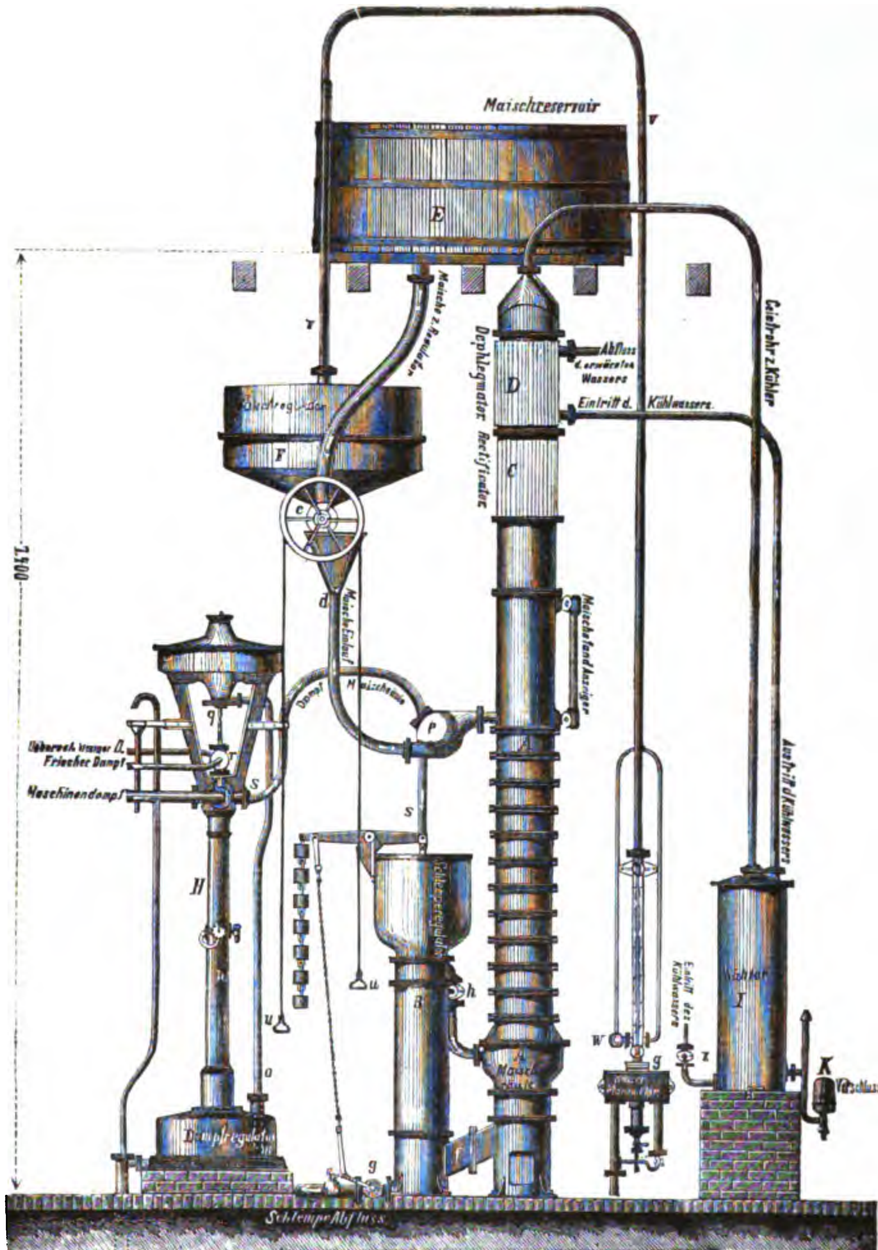


(Ch. 15.)

ILGES' Destillirapparat. Die principielle Verschiedenheit zwischen dem ILGES'schen und den sonst gebräuchlichen Colonnen-Apparaten besteht darin, dass in der Colonne nicht einzeln von einander getrennte Kammern sich befinden, sondern dass die Maische als eine ununterbrochene Säule den Apparat passirt, wodurch jede Betriebsstörung durch Verstopfung des Apparates vermieden wird. In Fig. 15 ist schematisch die Einrichtung der ILGES'schen Säule wiedergegeben. Dabei sind a^1 a^2 a^3 trichterartige Einsätze, von deren unterer Oeffnung sich je ein Conus b^1 b^2 b^3 befindet. Die Maische durchläuft die Säule von oben nach unten, während ihr entgegen der Wasserdampf kommt, eine kräftige Durchmischung des Maischgutes bewirkend.

Fig. 16 giebt endlich eine Totalansicht des ILGES'schen Apparates. *E* ist

ein etwa 7½ Meter über dem Boden sich befindendes Maischreservoir, aus welchem durch ein am Boden befindliches Rohr die Maische durch den Zweiweghahn *c*



(Ch. 16.)

in den etwa 2000 Liter fassenden Maischregulator *F* gelangt. Dieses Maischequantum reicht für eine einstündige Arbeit der Colonne. Sobald der Regulator gefüllt ist, stellt man den Zweiweghahn *c* durch eine der Handhaben *u* um, so dass die Maische durch das Trichterrohr *d* und das Kugelventil *p* in die Säule gelangen kann. Da das Gefäss *F* ganz geschlossen ist, so wird seine Füllung

durch den ärostatischen Druck am Ausfliessen gehindert. Mittelst eines sinnreich construirten Lufthahns *w* kann man durch Röhre *v* eine sehr gleichmässige Luftzufuhr nach *F* und ein dadurch bedingtes gleichmässiges Ausfliessen der Maische erreichen. Wie schon erwähnt, tritt die Maische durch das Regulirventil *p* in die Colonne ein: diese steht durch den Stutzen *f* in Communication mit dem Schlemperegulator *B*, in welchem ein Schwimmer sich an einem Hebel bewegt. Steigt nun die Schlempe in *B* und wird somit der Schwimmer gehoben, so wird die Kette zwischen Hebel und Schlempeabflussventil *g* locker und dieses selbst durch das Gegengewicht geöffnet. Alsbald sinkt in Folge dessen der Schwimmer und das Ventil schliesst sich. Maischzufluss und Schlempeabfluss reguliren sich selbstthätig. Dem vom Kessel kommenden Dampfe wird durch den Dampfregulator *H* ein stets gleichbleibender Druck ertheilt: er tritt durch das Rohr *S* und den Hahn *h*, durch einen Tangentialstutzen in die Maischcolonne mit wirbelnder Bewegung ein. Die aus der Maische abgetriebenen wässerigen Alkoholdämpte gelangen in den Rectificator *C*, einen viereckigen mit Porzellankugeln gefüllten Kasten, in welchem mechanisch mitgerissene Flüssigkeitstheilchen und schwer siedende Produkte verdichtet werden. Der Dephlegmator *D* ist gleichfalls ein viereckiger Kasten, welchen eine grosse Zahl dünner Kühlröhren horizontal durchzieht. Die von unten durch den Dephlegmator ziehenden Dämpfe kühlen sich an den Röhren, das Phlegma fliesst durch den Rectificator zurück, die Alkoholdämpfe dagegen treten in den Kühler *J* ein und können verdichtet bei *K* als 96 procent. Alkohol abgelassen werden. Selbstverständlich kann man durch Verstärkung oder Verringerung des Maischzuflusses die Concentration des gewonnenen Spiritus nach Belieben reguliren. Es ist eben der Lufthahn *w* gerade so zu stellen, dass nur Weingeist von gewünschtem Alkoholgehalt bei *k* abfliesst.

Ausbeute. Da der Theorie nach aus 100 Th. Stärke 56,78 % Alkohol erhalten werden sollen, so lässt sich unter Voraussetzung der Kenntniss des Stärkemehlgehaltes die theoretische Ausbeute für die einzelnen Materialien leicht berechnen. Die Praxis bleibt jedoch erheblich hinter der Theorie zurück, indem man nach MÄRCKER selbst bei notorisch gutem Betrieb aus Kartoffeln nur 85 %, bei schlechtem Betrieb sogar nur 67 % der theoretischen Ausbeute erreicht. Die Ausbeuten werden gewöhnlich in Literprocenten angegeben, worunter man die Literzahl multiplicirt mit der Anzahl der TRALLES-Grade (Volumprocente Alkohol) versteht; 20 Liter Weingeist von 60° TRALLES beispielsweise repräsentiren also 1200 Liter %.

Bei gut geleitetem Betrieb sollen aus 100 Kilo Stärke 5500—6000 Literprocente erzielt werden. Beispielsweise erhält man aus

100 Kilo	Kartoffeln	916	Literprocente,
100 „	Gerste	2232	„
100 „	Gerstenmalz	2748	„

Die Schlempe, welche bei Destillation der weingaren Maische zurückbleibt, bildet, da sie die stickstoffhaltigen Nährstoffe der Rohmaterialien noch enthält, ein sehr werthvolles Nebenprodukt, welches als Viehfutter verwendet wird. ENGLER.

Alkoholometrie. Handelt es sich um eine wissenschaftlich genaue Bestimmung des Alkoholgehaltes einer weingeistigen Flüssigkeit so muss man zur Verbrennung derselben auf dem Wege der Elementaranalyse schreiten. Mit für die Praxis genügender Schärfe lässt sich dagegen aus Dampfspannung, Siedepunkt oder spec. Gew. solcher Flüssigkeiten der Alkoholgehalt derselben ermitteln, und namentlich auf letzterem ist die in der Praxis gebräuchlichste Methode basirt. Das spec. Gew. ermittelt man entweder mit einer gewöhnlichen Aräometer-

Spindel und übersetzt deren Angaben in Volumprocente Alkohol, oder man bedient sich des TRALLES'schen Alkoholometers, an welchem direkt der Alkoholgehalt der fraglichen Flüssigkeit in Volumprocenten abzulesen ist. Nur ausnahmsweise bestimmt man die Gewichtsprocente Alkohol, wobei man sich der RICHTER'schen Spindel bedient.

Bei der Prüfung alkoholischer Flüssigkeiten durch das spec. Gew. sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

I. Die zu prüfende Flüssigkeit darf ausser Alkohol und Wasser keine erheblicheren Mengen anderer Körper gelöst enthalten.

II. Contraction. Mischt man Alkohol und Wasser miteinander, so bemerkt man, dass (alles bei gleichen Temperaturen gemessen) der verdünnte Weingeist nicht die Summe der Volumina jener beiden, sondern einen etwas kleineren Raum einnimmt. Z. B. 54 Volumina Alkohol + 49·72 Vol. Wasser geben bei 15 $\frac{5}{9}$°C. nicht 103·72 Vol. Weingeist, sondern gerade 100 Vol., es ist also eine Contraction um 3·72 Vol. eingetreten. — Beim Vermischen sehr verdünnter weingeistiger Lösungen tritt keine Zusammenziehung sondern eine Volumvergrösserung ein. Es folgt aus diesem Verhalten, dass das specifische Gewicht des Weingeistes nicht gleich dem entsprechenden Mischgewichte aus den spec. Gew. des Wassers und Alkohols ist, sondern man hat, da das Gesetz für die Grösse dieser Contraction bislang noch unbekannt ist, empirisch für alle möglichen Mischungsverhältnisse das spec. Gew. ermitteln müssen. Solche Messungen sind von GILPINS, TRALLES, GAY-LUSSAC, RICHTER, DRINKWATER u. A. und neuerdings von MENDELEJEFF sehr sorgfältig ausgeführt. In Tabelle I. sind die gefundenen Werthe zusammengestellt.

I.

Ueber das specifische Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser und die entsprechenden Volumen- und Gewichtsprocente an Alkohol bei 12$\frac{4}{9}$° R. (15$\frac{5}{9}$° C.).

Procente	Den Volumenprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Den Gewichtsprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Procente	Den Volumenprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Den Gewichtsprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Procente	Den Volumenprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Den Gewichtsprocenten entsprechendes specifisches Gewicht.
1	0,9985	0,9981	35	0,9592	0,9490	68	0,8949	0,8772
2	9970	9963	36	9579	9472	69	8925	8748
3	9956	9944	37	9565	9453	70	8900	8724
4	9942	9928	38	9550	9433	71	8875	8700
5	9928	9912	39	9535	9413	72	8850	8676
6	9915	9896	40	9519	9394	73	8825	8652
7	9902	9880	41	9503	9374	74	8799	8629
8	9890	9866	42	9487	9353	75	8773	8605
9	9878	9852	43	9470	9332	76	8747	8581
10	9866	9839	44	9452	9311	77	8720	8557
11	9854	9826	45	9435	9291	78	8693	8533
12	9843	9813	46	9417	9269	79	8666	8509
13	9832	9800	47	9399	9248	80	8639	8484
14	9821	9788	48	9381	9227	81	8611	8459
15	9811	9775	49	9362	9204	82	8583	8435
16	9800	9763	50	9343	9183	83	8555	8409
17	9790	9751	51	9323	9160	84	8526	8385
18	9780	9739	52	9303	9138	85	8496	8359
19	9770	9727	53	9283	9116	86	8466	8333
20	9760	9714	54	9263	9094	87	8436	8307

Procente	Den Volumenprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Den Gewichtsprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Procente	Den Volumenprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Den Gewichtsprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Procente	Den Volumenprocenten entsprechendes specifisches Gewicht	Den Gewichtsprocenten entsprechendes specifisches Gewicht
21	9750	9702	55	9242	9072	88	8405	8282
22	9740	9690	56	9221	9049	89	8373	8256
23	9729	9677	57	9200	9027	90	8339	8229
24	9719	9664	58	9178	9004	91	8306	8203
25	9709	9651	59	9156	8981	92	8272	8176
26	9698	9637	60	9134	8958	93	8237	8149
27	9688	9622	61	9112	8935	94	8201	8122
28	9677	9607	62	9090	8911	95	8164	8094
29	9666	9592	63	9067	8888	96	8125	8065
30	9655	9577	64	9044	8865	97	8084	8036
31	9643	9560	65	9021	8842	98	8041	8006
32	9631	9544	66	8997	8818	99	7995	7976
33	9618	9526	67	8973	8795	100	7946	7946
34	9605	9508						

III. Beziehungen zwischen spec. Gew. und Alkoholprocenten. Man kann den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit in Gewichts- oder Volumprocenten ausdrücken, muss aber für dieselben stets die Normal-Temperatur von $15\frac{5}{9}$° C. = 60°F. zu Grunde legen. — Ein Weingeist von 45 Vol.% (45° Tralles) ist ein solcher, von dem 100 Volumina bei $15\frac{5}{9}$°C. gemessen 45 Vol. Alkohol enthalten (wobei jedoch wieder zu berücksichtigen ist, dass man durch Mischen von 45 Vol. Alkohol mit 55 Vol. Wasser nicht wieder 100 Vol. 45 procentigen Weingeist bekommt, da ja Contraction eintritt). — Aus Tab. I. sind die zu einem Weingeist von bekannter procentischer Stärke gehörigen spec. Gew. und umgekehrt aus spec. Gew. die Alkoholprocente zu entnehmen.

Da die Tabelle aber nur für ganze Procente berechnet ist, muss man die Zehntelprocente nach folgendem Schema interpoliren, z. B.: Wieviel Volumprocent enthält ein Weingeist von 0,9287 spec. Gew.?

spec. Gew.	0·9303 = 52 Vol.%	s. Tabelle I
„ „	0·9283 = 53 „	
Differenz	0·0020 = 1 Vol.%	

Da aber das spec. Gew. 0·9287 zwischen jenen beiden und zwar um 0·0016 niedriger als 0·9303 liegt, so müssen den für 0·9303 abgelesenen 52 Vol.% noch

$$0{\cdot}002 : 1 = 0{\cdot}0016 : x$$

$$x = \frac{0{\cdot}0016}{0{\cdot}002} = 0{\cdot}8\,\%$$

zugezählt werden und es resultirt für das spec. Gew. von

0·9287 = 52·8 Vol.%.

IV. Volumprocente und Gewichtsprocente sind nicht identisch.

Obenstehend ist gesagt, dass 54 Vol. Alkohol und 49·72 Vol. Wasser = 100 Vol. Weingeist mit natürlich 54 Vol.% entstehen.

Da aber	54	Liter Alkohol	= 42·9084 Kil. wiegen
und	49·72	„ Wasser	= 49·72 „ „
so wiegen	100·00	Liter Weingeist	= 92·6284 Kil.

Es enthalten demnach 92·6284 Kil. Gemisch = 42·9084 Kil. Alkohol,
also 100 „ „ = 46·25 „ „
und folglich sind 54 Vol.% = 46·25 Gew.%.

In Tabelle II sind Gewichts- und Volumprocent von 5 zu 5% verglichen.

II.

Tabelle zur Vergleichung der Gewichts- mit den Volum-Procenten an Alkohol in geistigen Flüssigkeiten und umgekehrt bei 12,4° R. von 5 zu 5% Alkoholgehalt.

Volum-Procente	Gew.-Procente	Volum-Procente	Gew.-Procene	Gew.-Procente	Volum-Procente	Gew.-Procente	Volum-Procente
5	4,00	55	47,29	5	6,25	55	62,80
10	8,05	60	52,20	10	12,42	60	67,65
15	12,15	65	57,25	15	18,50	65	72,30
20	16,28	70	62,49	20	24,57	70	76,90
25	20,46	75	67,98	25	30,40	75	81,25
30	24,69	80	73,58	30	36,45	80	85,45
35	28,99	85	79,50	35	41,8	85	89,45
40	33,39	90	85,76	40	47,30	90	93,26
45	37,90	95	92,46	45	52,65	95	96,71
50	42,52	100	100,00	50	57,80	100	100,00

Man kann jedoch auch Tabelle I für diesen Zweck benützen, z. B. 87 Vol.% sind wie viel Gew.%? — Einem Weingeist von 87 Vol.% entspricht das spec. Gew. 0·8436. Weingeist vom gleichen spec. Gew. hat aber, wie aus der dritten Columne hervorgeht = 82 Gew.% Alkohol, es entsprechen also 87 Vol.% = 82 Gew.%.

V. Da Gemische von Alkohol und Wasser ein von der Temperatur abhängiges spec. Gew. besitzen, so muss entweder stets bei der Normaltemperatur von 15·$\frac{5}{9}$° C. beobachtet werden, oder die bei einer andern Temperatur an der Spindel gemachten Ablesungen »die scheinbaren Alkoholgehalte« sind auf die Normaltemperatur zu reduciren und so die »wahre Stärke« zu bestimmen. Tabelle III dient diesem Zwecke für Ablesungen der Spindel von TRALLES.

III.

Tabelle zur Bestimmung des wahren Alkoholgehaltes, den ein Weingeist bei der Normaltemperatur (60° F.; 12,44° R.; 15,55° C.) haben würde, wenn der Versuch mit dem Alkoholometer (von Tralles) bei einer andern Temperatur ausgeführt wurde.

(v. FEHLING, Handwörterbuch der Chemie.)

Angabe des Alkoholometers	Wahrer Alkoholgehalt, wenn die Temperatur ist:								
	4° 5°	6° 7.5°	8° 10°	10° 12,5°	12° 15°	14° 17,5°	16° 20°	18° 22,5°	20° R. 25° C.
10	11,0	10,9	10,7	10,4	10,1	9,7	9,2	8,7	8,3
11	12,2	12,0	11,7	11,4	11,1	10,7	10,2	9,7	9,2
12	13,4	13,2	12,8	12,5	12,1	11,6	11,1	10,6	10,1
13	14,7	14,3	13,9	13,5	13,1	12,6	12,1	11,6	11,0
14	15,9	15,3	14,9	14,5	14,1	13,6	13,1	12,5	11,9
15	17,1	16,4	16.0	15,5	15,1	14,5	14,0	13,4	12,8
16	18,3	17,6	17,1	16,6	16,1	15,5	15,0	14,4	13,7
17	19,4	18,8	18,2	17,7	17,1	16,5	16,0	15,3	14,6
18	20,6	20,0	19,4	18,8	18,1	17,5	16,9	16,2	15,5
19	21,9	21,2	20,6	19,9	19,2	18,5	17,8	17,1	16,4
20	23,1	22,4	21,7	21,0	20,2	19,5	18,8	18,0	17,2
21	24,4	23,6	22,8	22,0	21,2	20,5	19,7	18,9	18,1
22	25,6	24,8	24,0	23,1	22,2	21,5	20,6	19,7	18,9
23	26,8	25,9	25,0	24.1	23,2	22,4	21,5	20,6	19,7
24	28,0	27,0	26,1	25,1	24,2	23,4	22,5	21,6	20,7
25	29,2	28,2	27,2	26,2	25,2	24,3	23,4	22,5	21,6

Angabe des Alkoholometers	Wahrer Alkoholgehalt, wenn die Temperatur ist:								
	4° 5°	6° 7,5°	8° 10°	10° 12,5°	12° 15°	14° 17,5°	16° 20°	18° 22,5°	20° R. 25° C.
26	30,3	29,3	28,2	27,2	26,2	25,3	24,4	23,5	22,5
27	31,4	30,4	29,3	28,2	27,2	26,3	25,3	24,4	23,4
28	32,5	31,4	30,4	29,3	28,2	27,2	26,2	25,3	24,3
29	33,5	32,4	31,4	30,3	29,2	28,2	27,2	26,2	25,2
30	34,6	33,4	32,4	31,3	30,2	29,2	28,2	27,2	26,2
31	35,6	34,5	33,4	32,3	31,2	30,2	29,2	28,2	27,2
32	36,6	35,5	34,4	33,3	32,2	31,2	30,1	29,1	28,1
33	37,6	36,5	35,4	34,3	33,2	32,2	31,1	30,1	29,1
34	38,6	37,5	36,4	35,3	34,2	33,1	32,1	31,1	30,0
35	39,6	38,5	37,4	36,2	35,2	34,1	33,1	32,1	31,0
36	40,6	39,5	38,4	37,3	36,2	35,1	34,1	33,1	32,0
37	41,5	40,4	39,3	38,3	37,2	36,1	35,0	34,0	33,0
38	42,5	41,4	40,3	39,2	38,2	37,1	36,0	35,0	34,0
39	43,5	42,4	41,3	40,2	39,2	38,1	37,0	36,0	35,0
40	44,5	43,4	42,3	41,2	40,2	39,1	38,0	37,0	36,0
41	45,5	44,4	43,3	42,2	41,2	40,2	39,0	38,0	37,0
42	46,5	45,4	44,3	43,2	42,2	41,2	40,1	39,0	38,0
43	47,4	46,4	45,3	44,2	43,2	42,2	41,1	40,1	39,0
44	48,4	47,4	46,3	45,2	44,2	43,2	42,1	41,1	40,1
45	49,4	48,3	47,3	46,2	45,2	44,2	43,1	42,1	41,1
46	50,4	49,3	48,3	47,2	46,2	45,2	44,1	43,1	42,1
47	51,4	50,3	49,3	48,2	47,2	46,2	45,1	44,1	43,1
48	52,3	51,3	50,3	49,2	48,2	47,2	46,1	45,1	44,1
49	53,3	52,3	51,3	50,2	49,2	48,2	47,2	46,1	45,1
50	54,3	53,3	52,3	51,2	50,2	49,2	48,2	47,1	46,1
51	55,3	54,3	53,3	52,2	51,2	50,2	49,2	48,1	47,1
52	56,3	55,3	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2	49,1	48,1
53	57,3	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2	49,1
54	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2
55	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,2
56	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2
57	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2
58	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2
59	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,3
60	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,3
61	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,3
62	66,2	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,3	58,3
63	67,1	66,2	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,3	59,3
64	68,1	67,1	66,2	65,2	64,2	63,2	62,3	61,3	60,3
65	69,1	68,1	67,2	66,2	65,2	64,2	63,3	62,3	61,3
66	70,1	69,1	68,1	67,2	66,2	65,3	64,3	63,3	62,3
67	71,1	70,1	69,1	68,2	67,2	66,3	65,3	64,3	63,3
68	72,1	71,1	70,1	69,1	68,2	67,3	66,3	65,3	64,3
69	73,1	72,1	71,1	70,1	69,2	68,3	67,3	66,3	65,4
70	74,1	73,1	72,1	71,1	70,2	69,3	68,3	67,3	66,4
71	75,1	74,1	73,1	72,1	70,2	70,3	69,3	68,3	67,4
72	76,1	75,1	74,1	73,1	71,2	71,3	70,3	69,3	68,4
73	77,1	76,1	75,1	74,1	73,2	72,3	71,3	70,3	69,4
74	78,0	77,1	76,1	75,1	74,2	73,3	72,3	71,3	70,4

Angabe des Alkoholometers	Wahrer Alkoholgehalt, wenn die Temperatur ist:								
	4° 5°	6° 7,5°	8° 10°	10° 12,5°	12° 15°	14° 17,5°	16° 20°	18° 22,5°	20° R. 25° C.
75	79,0	78,1	77,1	76,1	75,2	74,3	73,3	72,3	71,4
76	80,0	79,0	78,1	77,1	76,2	75,3	74,3	73,3	72,4
77	81,0	80,0	79,1	78,1	77,2	76,3	75,3	74,3	73,4
78	82,0	81,0	80,0	79,1	78,2	77,3	76,3	75,4	74,4
79	82,9	82,0	81,0	80,1	79,2	78,3	77,3	76,4	75,4
80	83,9	83,0	82,0	81,1	80,2	79,3	78,3	77,4	76,4
81	84,9	84,0	83,0	82,1	81,2	80,3	79,3	78,4	77,4
82	85,8	85,0	84,0	83,1	82,2	81,3	80,3	79,4	78,5
83	86,8	86,0	85,0	84,1	83,2	82,3	81,3	80,4	79,5
84	87,8	87,0	86,0	85,1	84,2	83,3	82,4	81,4	80,5
85	88,8	87,9	87,0	86,1	85,2	84,3	83,4	82,4	81,5
86	89,7	88,9	88,0	87,0	86,2	85,3	84,4	83,5	82,5
87	90,7	89,8	88,9	88,0	87,2	86,3	85,4	84,5	83,5
88	91,7	90,8	89,9	89,0	88,2	87,3	86,4	85,5	84,6
89	92,6	91,7	90,9	90,0	89,2	88,3	87,4	86,5	85,6
90	93,5	92,7	91,9	91,0	90,2	89,3	88,4	87,5	86,6
91	94,4	93,6	92,8	92,0	91,2	90,3	89,4	88,5	87,6
92	95,3	94,5	93,7	92,9	92,2	91,3	90,4	89,6	88,7
93	96,2	95,4	94,7	93,9	93,2	92,3	91,4	90,6	89,7
94	97,1	96,4	95,6	94,8	94,2	93,3	92,5	91,6	90,8
95	98,0	97,4	96,5	95,8	95,2	94,3	93,5	92,7	91,9
96	98,9	98,3	97,5	96,8	96,2	95,4	94,6	93,8	93,0
97	99,8	99,2	98,5	97,8	97,2	96,4	95,7	95,0	94,2
98	—	—	99,5	98,8	98,2	97,5	96,8	96,1	95,3
99	—	—	—	99,8	99,2	98,5	97,9	97,2	96,5
100	—	—	—	—	—	99,6	99,0	98,3	97,6

Anmerkung. Der Gebrauch vorstehender Tabelle ist ganz einfach. Man habe z. B. mit dem Alkoholometer (von TRALLES) 75 % bei der Temperatur 20° R. gefunden. Man geht zunächst in die erste Spalte »Angabe des Alkoholometers« ein bis zur Zahl 75, dann sucht man die derselben entsprechende Zahl in der Spalte 20° R. auf, in diesem Falle 71,4, welche Zahl den wahren Alkoholgehalt angiebt.

VI. Will man Weingeist von gegebener Concentration bis zu einem gewissen Grade verdünnen, so ist es nöthig, die dabei entstehende Volumveränderung in Rücksicht zu ziehen. Tabelle IV giebt unter Berücksichtigung dieser Contraction an, wie viel Liter Wasser zu 100 Litern eines Weingeistes zu setzen sind, um eine gewünschte Verdünnung zu erhalten.

IV.

Tabelle zur Berechnung der Wassermenge, um 100 Maass stärkeren Weingeist zu Weingeist von geringerer Stärke zu verdünnen.

	90 % Alkohol	85 % Alkohol	80 % Alkohol	75 % Alkohol	70 % Alkohol	65 % Alkohol	60 % Alkohol	55 % Alkohol	50 % Alkohol
85	6,56								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			

	90 % Alkohol	85 % Alkohol	80 % Alkohol	75 % Alkohol	70 % Alkohol	65 % Alkohol	60 % Alkohol	55 % Alkohol	50 % Alkohol
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	53,59
30	206,22	188,57	171,05	153,53	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,61	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	201,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,64
10	804,50	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Um also 80 proc. Weingeist auf 40 proc. zu bringen, hat man nach dieser Tabelle auf 100 Maass Weingeist (von 80 %) 104,01 Maass Wasser zuzusetzen.

VII. Ist das Gewicht g eines Spiritus von bestimmter Stärke bekannt, so kann man aus beiden Faktoren sein Volumen v berechnen, denn das spec. Gew. ist $= \frac{g}{v}$ und daraus das Volumen $v = \frac{g}{\text{spec. Gew.}}$. Hat man z. B. einen Weingeist mit 80 Vol.% Alkohol, so zeigt dieser bei $15\frac{5}{9}$° C. das spec. Gewicht = 0·8639 (s. Tab. I). Ein Kilo solchen Weingeistes hat nach unserer Formel $v = \frac{g}{\text{spec. Gew.}}$ ein spec. Volumen von $= \frac{1}{0 \cdot 8639} = 1,15$ Liter.

In nachstehender Tabelle V finden sich die so berechneten Volumina.

V.

Inhalt eines Spiritus-Gebindes an Litern auf Grund des Gewichtes
(nach MENZEL's und LENGERKE's landw. Kalender).

Zoll-Pfd.	enthalten an Litern bei: 69 Procent	70 Procent	71 Procent	72 Procent	73 Procent	74 Procent	75 Procent	76 Procent	77 Procent	78 Procent	79 Procent
1	0,5607	0,5623	0,5639	0,5655	0,5671	0,5687	0,5704	0,5722	0,5739	0,5757	0,5775
2	1,1214	1,1246	1,1278	1,1310	1,1342	1,1374	1,1409	1,1443	1,1477	1,1514	1,1551
3	1,6821	1,6869	1,6917	1,6964	1,7014	1,7062	1,7113	1,7164	1,7216	1,7271	1,7326
4	2,2428	2,2492	2,2556	2,2619	2,2685	2,2749	2,2818	2,2885	2,2955	2,3028	2,3102
5	2,8035	2,8115	2,8195	2,8273	2,8356	2,8437	2,8522	2,8607	2,8694	2,8784	2,8877
6	3,3642	3,3738	3,3834	3,3928	3,4027	3,4124	3,4226	3,4327	3,4432	3,4541	3,4652
7	3,9249	3,9361	3,9473	3,9582	3,9698	3,9812	3,9931	4,0049	4,0171	4,0298	4,0438
8	4,4856	4,4984	4,5112	4,5236	4,5369	4,5499	4,5635	4,5771	4,5910	4,6055	4,6203
9	5,0464	5,0607	5,0751	5,0891	5,1041	5,1187	5,1339	5,1491	5,1651	5,1811	5,1978

Zoll-Pfd.	enthalten an Litern bei: 80 Procent	81 Procent	82 Procent	83 Procent	84 Procent	85 Procent	86 Procent	87 Procent	88 Procent	89 Procent	90 Procent
1	0,5793	0,5812	0,5830	0,5850	0,5869	0,5890	0,5912	0,5932	0,5954	0,5977	0,6001
2	1,1585	1,1624	1,1661	1,1700	1,1739	1,1780	1,1822	1,1864	1,1908	1,1954	1,2002
3	1,7379	1,7435	1,7491	1,7549	1,7609	1,7671	1,7734	1,7797	1,7862	1,7931	1,8003
4	2,3171	2,3247	2,3321	2,3599	2,3478	2,3561	2,3645	2,3729	2,3816	2,3908	2,4004
5	2,8964	2,9059	2,9152	2,9249	2,9347	2,9450	2,9556	2,9661	2,9770	2,9885	3,0006
6	3,4757	3,4870	3,4982	3,5099	3,5218	3,5341	3,5467	3,5593	3,5724	3,5860	3,6007
7	4,0550	4,0682	4,0812	4,0949	4,1087	4,1231	4,1378	4,1525	4,1678	4,1837	4,2008
8	4,6342	4,6494	4,6643	4,6798	4,6956	4,7121	4,7289	4,7457	4,7632	4,7814	4,8010
9	5,2136	5,2305	5,2473	5,2647	5,2826	5,3012	5,3200	5,3389	5,3586	5,3791	5,4011

Zoll-Pfd.	enthalten an Litern bei: 91 Procent	92 Procent	93 Procent	94 Procent	95 Procent	96 Procent	97 Procent	98 Procent	99 Procent	100 Procent
1	0,6025	0,6050	0,6075	0,6102	0,6129	0,6159	0,6190	0,6230	0,6259	0,6297
2	1,2050	1,2100	1,2151	1,2203	1,2258	1,2318	1,2380	1,2446	1,2517	1,2595
3	1,8075	1,8150	1,8226	1,8305	1,8388	1,8477	1,8570	1,8669	1,8776	1,8892
4	2,4100	2,4200	2,4301	2,4407	2,4517	2,4636	2,4759	2,4892	2,5034	2,5190
5	3,0125	3,0250	3,0377	3,0509	3,0646	3,0795	3,0949	3,1115	3,1293	3,1487
6	3,6150	3,6299	3,6452	3,6610	3,6775	3,6954	3,7139	3,7338	3,7551	3,7785
7	4,2175	4,2349	4,2528	4,2712	4,2904	4,3113	4,3329	4,3561	4,3810	4,4082
8	4,8300	4,8399	4,8603	4,8814	4,9033	4,9272	4,9519	4,9784	5,0069	5,0380
9	5,4225	5,4448	5,4679	5,4915	5,5163	5,5431	5,5709	5,6007	5,6327	5,6677

Beispiel: Wie viel Liter entsprechen 324 Pfund = 162 Kil. 82proc. Weingeistes wahrer Stärke?

150 Kilo	Weingeist von 82% entsprechen	174·91	Litern
10 „	„ „ „ „	11·661	„
2 „	„ „ „ „	2·3321	„
162 Kilo	„ „ „ „	188·9031	Litern.

VIII. Im Handel pflegt man den Alkoholgehalt eines Weingeistes in »Liter-Procenten« auszudrücken, d. h. 1 Liter Alkohol von 100% repräsentirt 100 Lit.%. 1 Lit.% wären also 10 Ccentim. absoluter Alkohol. Als Verkaufseinheit gelten 10·000 Lit.% = 100 Liter absoluten Alkohols. 70 Liter 40proc. Weingeistes stellen dar 70 × 40 = 2800 Lit.%. 40 Liter 70proc. Weingeistes haben natürlich gleiche Liter-Procente. Um nun diese Liter-Procente direkt aus dem Gewicht eines Weingeistes von bekannter Concentration herleiten zu können und umgekehrt dient Tabelle VI.

VI.

Zur Umwandlung der Spiritusgewichte von verschiedenen wahren Stärken in Literprocente.

Kilo.	Literprocente Alkohol bei einer wahren Alkoholstärke von: 71 Procent	72 Procent	73 Procent	74 Procent	75 Procent	76 Procent	77 Procent	78 Procent	79 Procent	80 Procent
1	80,16	81,52	82,89	84,27	85,67	87,07	88,48	89,91	91,35	92,80
2	160,33	163,04	165,78	168,55	171,33	174,13	176,97	179,83	182,70	185,60
3	240,49	244,57	248,67	252,82	257,00	261,20	265,45	269,75	274,05	278,40
4	320,65	326,09	331,56	337,09	342,66	348,26	353,94	359,66	365,40	371,20
5	400,81	407,61	414,45	421,36	428,33	435,33	442,42	449,58	456,75	464,00
6	480,98	489,13	497,33	505,64	513,99	522,40	530,91	539,49	548,10	556,80
7	561,14	570,65	580,22	589,91	599,66	609,46	619,40	629,40	639,45	649,60
8	641,30	652,18	663,11	674,18	685,32	696,53	707,88	719,32	730,80	742,40
9	721,47	733,70	746,00	758,46	770,99	785,59	796,36	809,23	822,15	835,20
10	801,63	815,22	828,89	848,73	856,65	870,68	884,85	899,15	913,50	928,00

Kilo	Literprocente Alkohol bei einer wahren Alkoholstärke von: 81 Procent	82 Procent	83 Procent	84 Procent	85 Procent	86 Procent	87 Procent	88 Procent	89 Procent	90 Procent
1	94,26	95,74	97,23	98,73	100,26	101,80	103,35	104,92	106,52	108,15
2	188,53	191,48	194,47	197,47	200,52	203,60	206,70	209,85	213,05	216,29
3	282,79	287,21	291,71	296,20	300,77	305,40	310,05	314,77	319,57	324,44
4	377,05	382,95	388,94	394,94	401,03	407,20	413,40	419,70	426,10	432,58
5	471,31	478,69	486,18	493,67	501,29	509,00	516,75	524,62	532,62	540,73

Kilo.	Literprocente Alkohol bei einer wahren Alkoholstärke von:									
	81 Procent	**82** Procent	**83** Procent	**84** Procent	**85** Procent	**86** Procent	**87** Procent	**88** Procent	**89** Procent	**90** Procent
6	565,58	574,43	583,41	592,40	601,55	610,80	620,10	629,54	639,14	648,88
7	659,84	670,17	680,65	691,14	701,80	712,60	723,45	734,47	745,67	757,02
8	754,10	765,91	777,88	789,87	802,06	814,40	826,80	839,39	852,19	865,17
9	848,37	861,64	875,12	888,60	902,32	916,20	930,15	944,32	958,72	973,31
10	942,63	957,38	972,35	987,34	1002,58	1018,00	1033,50	1049,24	1065,24	1081,46

Kilo.	Literprocente Alkohol bei einer wahren Alkoholstärke von:									
	91 Procent	**92** Procent	**93** Procent	**94** Procent	**95** Procent	**96** Procent	**97** Procent	**98** Procent	**99** Procent	**100** Procent
1	109,78	111,45	113,14	114,86	116,61	118,40	120,23	122,12	124,09	126,10
2	219,57	222,90	226,28	229,72	233,22	236,80	240,46	244,24	248,18	252,21
3	329,35	334,35	339,42	344,58	349,84	355,20	360,70	366,36	372,27	378,31
4	439,14	445,80	452,56	459,44	466,45	473,60	480,93	488,48	496,36	504,42
5	548,92	557,25	556,70	574,30	583,06	592,00	601,16	610,60	620,45	630,52
6	658,70	668,70	678,84	689,16	699,68	710,40	721,39	732,72	744,54	756,62
7	768,49	780,15	791,98	804,02	816,29	828,80	841,62	854,84	868,63	882,73
8	878,27	891,60	905,12	918,88	932,90	947,20	961,86	976,96	992,72	1008,83
9	988,06	1003,05	1018,26	1033,74	1049,51	1065,60	1082,09	1099,08	1116,81	1134,94
10	1097,84	1114,50	1131,40	1148,16	1166,12	1184,00	1202,32	1221,20	1240,90	1261,04

Beispiel: Wie viel Liter-Procent stellen 324 Pfund = 162 Kil. Weingeist von 82 Vol.% wahrer Stärke dar?

100 Kil. Weingeist von 82% sind = 9574·00 Lit.%
60 „ „ „ „ „ = 5744·30 „
2 „ „ „ „ „ = 191·48 „
162 Kil. „ „ „ „ =15509·78 Lit.%.

ENGLER.

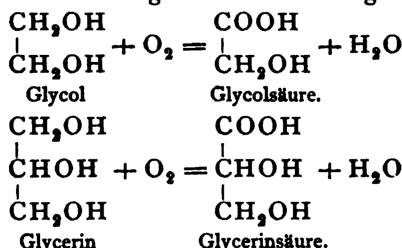
Alkoholsäuren*) (Oxysäuren). Man versteht darunter Verbindungen, welche gleichzeitig die Eigenschaften von Säuren und von Alkoholen besitzen. Die Erkenntniss dieser Körpergruppe ist für die Geschichte der Chemie von besonderer Bedeutung. Dieselbe wurde angebahnt durch eine Diskussion zwischen KOLBE und WURTZ über die Milchsäure (1858—1860), eins der bestbekannten Glieder dieser Körpergruppe. KOLBE betrachtete die Milchsäure als einbasische Oxypropionsäure, WURTZ sah sie als zweibasisch an. Beide suchten ihren Standpunkt durch Thatsachen zu stützen und Beide förderten sehr wesentlich unsere Kenntnisse über die Eigenschaften dieser Substanzen. KOLBE dadurch, dass er die Beziehungen zwischen Milchsäure und Propionsäure klarlegt, während WURTZ die Milchsäure als Oxydationsprodukt des Propylglycols erkennt und die Scheidung

*) 1) LADENBURG, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie. 2) WURTZ, Ann. Chem. 103, pag. 366. 3) WINKLER, Ann. Chem. 18, pag. 310. STÄDELER, Ann. Chem. 111, pag. 320. 4) KEKULÉ, Ann. 105, pag. 286; PERKIN u. DUPPA, Ann. 108, pag. 106. 5) PIRIA, Ann. Chem. 68, pag. 348. 6) DEBUS, Ann. Chem. 126, pag. 145; 127, pag. 332. WISLICENUS, Ann. Chem. 126, pag. 227. 7) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. Chem. 133, pag. 180. 8) KEKULÉ, Ann. Chem. 130, pag. 11. 9) LAUTEMANN, Ann. Chem. 113, pag. 117. BEILSTEIN, ibid. 120, pag. 126. 10) CHIOZZA, Compt. rend. 34, pag. 850. Ann. Chem. 83, pag. 317. 11) WISLICENUS, Ann. 166, pag. 10. 12) PELOUZE, Ann. 53, pag. 112.

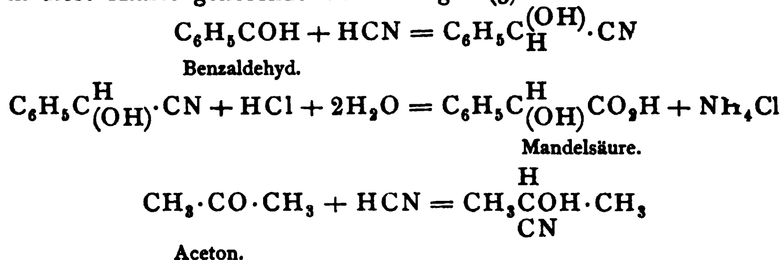
zwischen Basicität und Atomicität einführt. KEKULÉ geht dann einen Schritt weiter: er führt aus, dass in der mit der Milchsäure homologen Glycolsäure neben dem typischen Wasserstoff der Essigsäure noch ein alkoholischer Wasserstoff vorhanden sei, was er durch die Ueberführung von Chloressigsäure in Glycolsäure und die Umwandlung der letzteren in Bromessigsäure thatsächlich begründet (1).

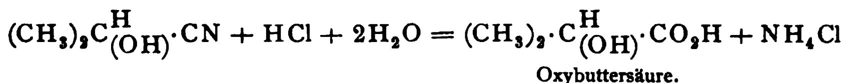
Von den allgemeinen Bildungsweisen der Alkoholsäuren seien folgende als die wichtigsten hier hervorgehoben:

1. Sie entstehen aus mehratomigen Alkoholen bei gemässigter Oxydation (2):

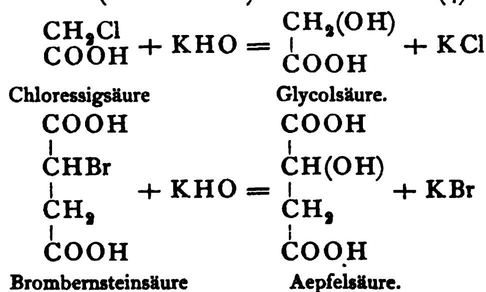


2. Aldehyde und Ketone liefern durch Behandlung von Blausäure und Salzsäure in diese Klasse gehörende Verbindungen (3):

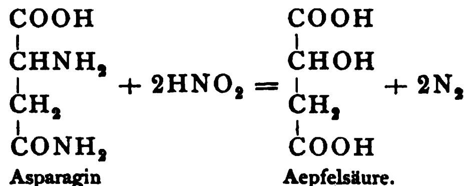




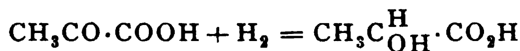
3. Die halogen-substituirten ein- und mehrbasischen Säuren liefern durch Behandlung mit Alkalien (oder Wasser) Alkoholsäuren (4):



4. Sie bilden sich auch aus den Amidosäuren durch Zerlegung mit salpetriger Säure (5)



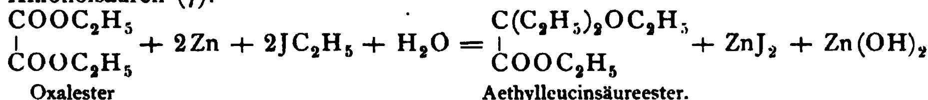
5. Aldehyd- und Ketonsäuren liefern durch Natriumamalgam Oxysäuren (6):



$$CH_3CO\cdot COOH + H_2 = CH_3C{}^{H}_{OH}\cdot CO_2H$$

Brenztraubensäure Milchsäure.

6. Aus Oxalester bilden sich bei der Einwirkung von Zink und Alkoholjodüren Alkoholsäuren (7):



$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2Zn + 2JC_2H_5 + H_2O = \begin{matrix} C(C_2H_5)_2OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + ZnJ_2 + Zn(OH)_2$$

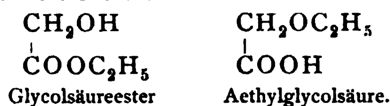
Oxalester Aethylleucinsäureester.

Der allgemeine Charakter der Alkoholsäuren lässt sich dahin präcisiren, dass man sie als Körper mit zweifacher Funktion, der von Alkohol und von Säure definirt. Ihre Eigenschaften ergeben sich als eine Summe der Eigenschaften von Säure und von Alkohol. Dabei kann sowohl die Basicität der Säure als die Atomigkeit des Alkohols verschieden sein und dies dient zur Classification dieser Säuren (s. u.). Die Basicität dieser Säuren wird wie bei allen Säuren durch die Anzahl der vorhandenen basischen Wasserstoffatome oder Carboxylgruppen (CO_2H)-Gruppen bestimmt, während die Atomicität derselben gemessen wird durch die Summe aller vertretbaren Wasserstoffatome, sowohl der eben genannten basischen, als auch der typischen, den Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) zugehörenden Wasserstoffatome, welche die Atomigkeit des Alkohols feststellen.

Bei der Salzbildung kommen wenigstens im Allgemeinen nur die in den Carboxylgruppen vorhandenen, d. h. die sogen. basischen H-Atome in Betracht, es werden (mit wenigen Ausnahmen) nur diese durch Metall vertreten. Die Basicität (vergl. den Artikel) giebt also auch bei diesen Säuren über die Art der Salzbildung Rechenschaft.

Der Eintritt von Alkoholradicalen kann in verschiedener Weise stattfinden. Es können erstens die basischen Wasserstoffatome durch solche Radicale ersetzt werden, wodurch Ester entstehen. Zur Darstellung dieser Ester können wenigstens im Allgemeinen alle die auch sonst zur Esterbildung gebräuchlichen Methoden (vergl. den Art. Aether) benutzt werden. Diese Ester besitzen die Eigenschaften von Alkoholen, u. A. lassen sie die Vertretung von H-Atomen durch Na-Atome zu, ferner können die alkoholischen H-Atome derselben durch Säureradicale ersetzt werden. Die Anzahl Säureradicale, die bei der Einwirkung von Säurechlorid auf den Ester in diesen eintreten, kann zur Bestimmung der Zahl von alkoholischen H-Atomen oder Hydroxylgruppen in der Alkoholsäure verwerthet werden.

Bei der Behandlung der oben erwähnten Natriumverbindungen der Ester mit Alkoholjodüren werden die Na-Atome durch Alkoholradicale ersetzt und man erhält Aetherester, d. h. Verbindungen, in denen sowohl die basischen als auch die alkoholischen H-Atome durch Alkoholradicale vertreten sind. Werden diese Aetherester mit Alkalien erwärmt (verseift), so treten nur diejenigen Alkoholradicale aus, welche die Carboxylwasserstoffe ersetzten und es entstehen Aethersäuren, deren Basicität gleich ist der der ursprünglichen Alkoholsäuren. In gewissen Fällen sind diese Aethersäuren isomer mit den oben erwähnten Estern, so dass sich von derselben Alkoholsäure isomere Aether ableiten. Die Bildung solcher isomerer Aether ist für die Alkoholsäuren charakteristisch:



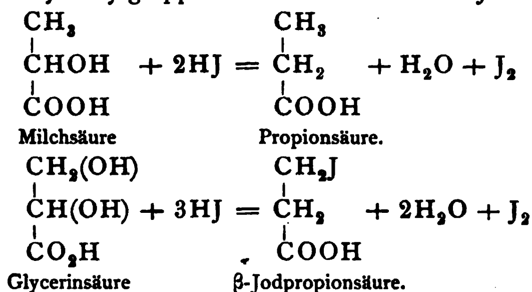
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Glycolsäureester Aethylglycolsäure.

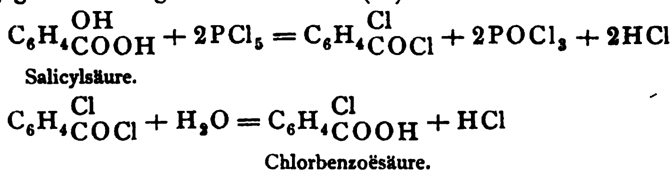
Von weiteren Eigenschaften der Alkoholsäuren seien hier noch angegeben:

1. Das Verhalten gegen Bromwasserstoff (oder Chlorwasserstoff), durch welche die alkoholischen Hydroxylgruppen durch Brom (oder Chlor) ersetzt werden. So wird z. B. die Glycolsäure durch HBr in Bromessigsäure umgewandelt (8).

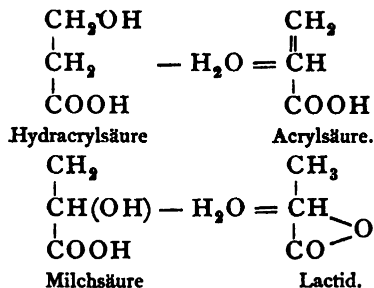
2. Das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, welche entweder eine Ersetzung der alkoholischen Hydroxylgruppen durch H oder durch J bewirkt (9).



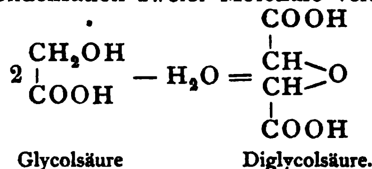
3. Die Umsetzung mit PCl_5, bei welcher alle Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden. Die gebildeten Chloride gehen durch Wasser in gechlorte Säuren über, indem nur die Chloratome in den COOH-Gruppen bei der Einwirkung des Wassers gegen OH umgetauscht werden (10).



4. Die Leichtigkeit, mit der diese Säuren Wasser verlieren. Die Entwässerungsprodukte sind entweder wasserärmere Säuren (11) oder Anhydride (12).



Die Verschiedenheit der entstehenden Produkte rührt offenbar daher, dass entweder die Carboxylgruppe an dem Wasseraustritt Theil nimmt oder nicht. Eine weitere Verschiedenheit wird dadurch veranlasst, dass durch den Wasseraustritt bisweilen eine Condensation zweier Moleküle veranlasst wird.



Unter den Anhydriden der Alkoholsäuren nehmen neuerdings die Lactone, welche durch Wasseraustritt aus einem Molekül Säure entstehen, durch ihre charakteristischen Eigenschaften und durch die Leichtigkeit, mit der sie entstehen, eine hervorragende Stellung ein (vergl. Art. Lactone).

Die Alkoholsäuren, von denen die einigermaassen bekannten Glieder im Folgenden behandelt werden, sind hier eingetheilt in zwei Klassen. Erstens in solche, welche der Fettreihe angehören und zweitens in solche, welche zu den aromatischen Verbindungen gezählt werden müssen. Diejenigen Alkoholsäuren aber, welche 2 oder mehr Phenylgruppen oder welche condensirte Benzolkerne, wie Naphtalin, Anthracen, Phenantren etc. enthalten, sind bei den Di- und Triphenylverbindungen resp. bei den Stammkohlenwasserstoffen besprochen.

Innerhalb dieser beiden Klassen sind die Alkoholsäuren eingetheilt nach ihrer Basicität, d. h. nach der Anzahl ihrer Carboxylgruppen, und dann nach ihrer Atomicität, d. h. der Gesammtzahl der vertretbaren H-Atome.

A. Alkoholsäuren der Fettreihe.

I. Einbasisch-zweiatomige Säuren.

1. Glycolsäure*), Oxyessigsäure, $C_2H_4O_3$, von STRECKER und SOCOLOFF (1) bei der Zerlegung der Benzoglycolsäure durch verdünnte Schwefelsäure entdeckt (von LAURENT vorhergesehen) (2).

Findet sich in den unreifen Weintrauben und in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* (Wilder Wein). — Entsteht durch Zerlegung des Glycocolls durch salpetrige Säure (1), bei der Oxydation von Alkohol (3) und von Glycol (4) mit Salpetersäure, bei der Behandlung von Chloressigsäure mit Kali, Silberoxyd (5) oder Wasser (6), bei der Reduction der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (10) und bei der Oxydation von Kohlehydraten.

Zur Darstellung benutzt man entweder die von DEBUS angegebene Methode (3), welche DRECHSEL wesentlich gekürzt hat (7), d. h. man stellt sie durch Oxydation von Alkohol mittelst Salpetersäure dar, oder man kocht 1 Thl. Chloressigsäure mit 20 Thln. Wasser am aufsteigenden Kühler. Nach 4 Tagen ist die Zersetzung nahezu vollständig. Die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbad zur Verjagung der Salzsäure verdunstet und der Rückstand im Exsiccator zur Krystallisation gebracht (8).

Die Säure bildet manchmal monokline Krystalle (8) vom Aussehen der Sodakrystalle, bisweilen Nadeln, die im unreinen Zustand sehr zerfliesslich sind. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich und schmilzt bei 79° (7).

Beim Erhitzen auf 240° entsteht Glycolid, $C_2H_2O_2$, neben wenig Paramethyl-

---

*) 1) Ann. 80, pag. 17. 2) Ann. chim. [3] 23, pag. 112. 3) DEBUS. Ann. 100, pag. 1. 4) WURTZ, Ann. 103, 336. 5) KEKULÉ, Ann. 105, pag. 286. 6) BUCHANAN, Ber. 4, pag. 340. 7) Ann, 127, pag. 150. 8) Ann. 200, pag. 75. 9) HEINTZ, Ann. 138, pag. 40. 10) SCHULZE, Jahresber. 1862, pag. 284. 11) Ann. 130, pag. 11. 12) FAHLBERG, J. pr. Ch. [2] 7, pag, 329. 13) HEINTZ, Jahresber. 1864, pag. 446. 14) SCHREINER, Ann. 197, pag. 6. 15) NORTON u. TSCHERNIAK, Bull. soc. chim. 30, pag. 109. 16) HEINTZ, Jahresber. 1859, pag. 314, u. 1860, pag. 362. 17) HENRY, Ber. 2, pag. 276. 18) GEUTHER u. WACKENRODER, J. 1867, pag. 454 u. CONRAD, Ber. 11, pag. 58. 19) HENRY, Ber. ch. Ges. 6, pag. 260. 20) HEINTZ, Ann. 129, pag. 29. 21) Ann. 164, pag. 197. 22) VOGT, Ann. 119, pag. 153. SIEMENS, Ber. chem. Ges. 6, pag. 659. 23) CARIUS, Ann. 124, pag. 43; CLAESSON, Ann. 187, pag. 113. 24) HEINTZ, Ann. 136, pag. 241. 25) WISLICENUS, Ann. 146, pag. 145. 26) CLAESSON, Bull. soc. chim. 23, pag. 442. 27) Ann. 89, pag. 346. 28) KEKULÉ, Ann. 105, pag. 288. 29) HEINTZ, POGG. Ann. 115, pag. 280 u. 452. Ann. 144, pag. 91 u. f. 30) SCHREIBER, J. pr. Chem. [2] 13, pag. 436. 31) HEINTZ, Ann. 144, pag. 95. 32) HEINTZ, Ann. 128, pag. 129. 33) SCHULZE, Zeitschr. 1865, pag. 73; 1866, pag. 184. 34) HENRY, Ann. chim. [4] 28, pag. 424. 35) HEINTZ, Ann. 154, pag. 256. 36) HEINTZ, Ann. 123, pag. 325. 37) GAL, Ann. 142, pag. 370. 38) SENF, Ann. 208, pag. 270.

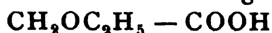
aldehyd (9), durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure entsteht Oxalsäure (4), durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure entsteht nach KEKULÉ Bromessigsäure (11), was von anderer Seite bezweifelt wird (12). Phosphorsuperchlorid verwandelt die Glycolsäure entweder in Glycolsäurechlorid oder in Chloracetylchlorid.

Salze. Das Natriumsalz, $C_2H_3NaO_3$, H_2O, bildet kleine Krystalle, das Magnesiumsalz, $Mg(C_2H_3O_3)_2$, $2H_2O$, mikroskopische Nadeln in 12,6 Thln. H_2O löslich. Das Ca-Salz krystallisirt mit $4H_2O$, das wasserfreie Salz löst sich in 80 Thln. Wasser von 10° in 19 Thln. von 100°. Das Zinksalz mit $2H_2O$ bildet Nadeln, die sich in 34 Thln. Wasser von 15° lösen (7). Das Silbersalz bildet monokline Blättchen (vergl. bezügl. anderer Salze auch SCHREIBER, J. pr. [2] 13, pag. 437).

Die Ester der Glycolsäure entstehen aus Chloressigsäureester und glycolsaurem Natrium (13) nach einer nicht völlig aufgeklärten Reaction (14) und aus Glycolid beim Erhitzen mit den betreffenden Alkoholen (15).

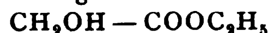
Der Methylester, $C_2H_3(CH_3)O_3$, siedet bei 151,2°, der Aethylester, $C_2H_3(C_2H_5)O_3$ bei 160°. Derselbe liefert durch PCl_5 in der Kälte Chloressigester. Der Propylester siedet bei 170,5°.

Ausser diesen Estern bildet die Glycolsäure auch Aethersäuren, welche aus der Glycolsäure durch Vertretung des darin enthaltenen alkoholischen Wasserstoffs entstehen. Die Isomerie ergiebt sich aus folgenden Formeln



$CH_2OC_2H_5 - COOH$

Aethylglycolsäure



$CH_2OH - COOC_2H_5$

Glycolsäureäthylester.

Diese Aethersäuren werden bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Natriumalkoholate gebildet nach der Gleichung (16):



$$ClCH_2 - COOH + 2NaOC_2H_5 = C_2H_5OCH_2 - COONa + NaCl + C_2H_6O.$$

Man führt die Zersetzung bei Gegenwart von Alkohol aus, filtrirt vom Kochsalz ab, dampft nach Zusatz von Kupfervitriol (oder auch Zinksulfat) zur Trockne und zieht das gebildete ätherglycolsaure Kupfer resp. Zink mit Alkohol aus und zerlegt es durch H_2S.

Die Methylglycolsäure, $C_3H_6O_3$, ist flüssig, siedet bei 198° und hat ein spec. Gew. von 1,180. Sie wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt. Ihre Salze sind meist in Wasser und Alkohol löslich, ihre Ester sind von SCHREINER (14) dargestellt.

Die Aethylglycolsäure ist ein bei 206—207° unter geringer Zersetzung siedendes Oel (17). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht sie in Glycolsäure und Aethylglycolsäureäther über.

Das Ca-Salz, $Ca(C_4H_7O_3)_2$, $2H_2O$, krystallisirt aus Aetheralkohol in feinen Nadeln. Das Ba-Salz krystallisirt wasserfrei. Das Zn-Salz ist amorph. Das Cu-Salz, $Cu(C_4H_7O_3)_2$, $2H_2O$, bildet blaue Prismen und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Der Methylester, $C_4H_7(CH_3)O_3$, siedet bei 142°, der Aethylester, $C_4H_7(C_2H_5)O_3$, entsteht auch aus Chloressigester und Natriumalkoholat und siedet bei 158,4°. Durch Behandlung mit Natrium (und Jodäthyl) entstehen eigenthümliche noch nicht genau untersuchte Verbindungen (11).

Das Chlorid der Aethylglycolsäure, $C_4H_7O_2Cl$, wird bei der Einwirkung von PCl_3 gewonnen und siedet bei 127° (17), das Amid, $C_4H_7O_2NH_2$, entsteht aus dem Aethylester und Ammoniak, schmilzt unter 100° und siedet bei 225° (15). Es geht durch P_2O_5 unter Wasseraustritt in das Nitril über (19), $CH_2(OC_2N_5)CN$, welches eine bei 134° siedende Flüssigkeit darstellt.

Glycolsäurechlorid, $CH_2(OH) - COCl$. Aus Glycolsäure und PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur. Bildet ein nicht flüchtiges Oel, das schon bei 120° durch PCl_5 in Chloracetylchlorid verwandelt wird (12).

Glycolsäureamid, $CH_2(OH) \cdot CONH_2$, entsteht aus Glycolsäureester und

wässrigem Ammoniak und aus Glycolid und NH_3. Bei 120° schmelzende Krystalle, die sich nicht mit Basen verbinden und beim Kochen mit Alkalien in Glycolsäure und Ammoniak zerfallen. (Unterschied von dem isomeren Glycocoll.) — Aus Glycolsäureester und Aethylamin entsteht Glycoläthylamid, $CH_2(OH) - CONHC_2H_5$ (20).

Der Aldehyd der Glycolsäure ist von ABELJANZ (21) durch Erhitzen von Dichloräther mit Wasser oder des β-Oxychloräthers, $C_4H_9ClO_2$, mit conc. Schwefelsäure erhalten worden. Im reinen Zustand nicht bekannt. Syrup, der durch Silberoxyd Glycolsäure liefert.

Thioglycolsäure, $CH_2(SH) - COOH$, entsteht durch Reduction des Sulfoessigsäurechlorids durch Zinn und Salzsäure (22) und beim Eintragen von Chloressigsäure oder deren Kaliumsalz in concentrirte Lösungen von KSH (23) (neben Thiodiglycolsäure). Bei Anwendung der letzteren Methode concentrirt man im Wasserbad, filtrirt vom KCl, fällt mit Alkohol und destillirt von dem Filtrat, welches thioglycolsaures Kalium enthält, den Alkohol ab. Das Salz wird nun in Wasser gelöst, durch Schwefelsäure zerlegt und die Säure durch Aether ausgezogen.

Zweibasische Säure, die ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel bildet. Beim Versetzen der Säurelösung mit einem Tropfen Eisenchlorid und etwas NH_3 entsteht eine rothviolette Färbung. (Sehr empfindliche Eisenreaction.)

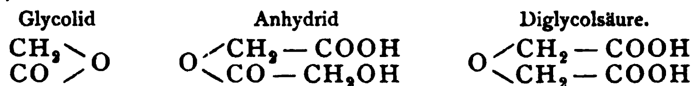
Das saure K-Salz, $C_2H_3O_2SK, H_2O$, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Das neutrale Ba-Salz, $C_2H_2SO_2Ba, 3H_2O$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Das Ag-Salz, $C_2H_2SO_2Ag_2$, ist ein weisser, amorpher Niederschlag, und bildet sich aus dem Kaliumsalz durch $AgNO_3$. Ferner sind eine Reihe von Doppelsalzen bekannt, hinsichtlich derer auf die Originalabhandlung verwiesen werde (23).

Der Aethylester, $(HS)CH_2 - COOC_2H_5$, entsteht aus Rhodanessigester und P_2O_5 (24), ferner aus Chloressigester und KSH (25). Es ist eine bei 156—158° siedende Flüssigkeit, deren alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Sublimat einen Niederschlag von der Formel $ClHgSCH_2CO_2C_2H_5$ erzeugt (25).

Die Aethylthioglycolsäure, $C_2H_5SCH_2 \cdot COOH$, welche mit dem Thioglycolsäureester isomer ist, entsteht aus Chloressigester und Natriummerkaptid, wenn man den so gebildeten Ester derselben durch Baryt im zugeschmolzenen Rohr verseift (26). Die Säure ist flüssig, nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Aethylester, der bei der oben erwähnten Reaction direkt entsteht, siedet bei 187—189°, er liefert mit C_2H_5J ein krystallinisches Additionsprodukt. Durch NH_3 geht er in das bei 44° schmelzende Amid über.

Die Nitrosothioglycolsäure, $HS \cdot CH(NO) \cdot COOH$, ist beim Kochen von Nitrosothiohydantoin mit Barytwasser gewonnen worden. Sie bildet undeutliche Krystalle, deren Lösung mit F_2Cl_6 eine blaue Färbung giebt und sich nach kurzem Stehen in CO_2 und Rhodanwasserstoff zerlegt: $HSCH(NO) \cdot COOH = CO_2 + CSNH + H_2O$.

Anhydride der Glycolsäure. Man kennt 3 dahin zu rechnende Verbindungen, 1 inneres und 2 äussere. Es sind



Das dem Essigsäureanhydrid entsprechende Anhydrid der Glycolsäure ist vorläufig unbekannt.

Glycolid, $C_2H_2O_2$. Entsteht nach DESSAIGNES (27) beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180°, von trocknem chloressigsaurem Kalium auf 110—120° (28), und von Glycolsäure (16) auf 250—260°. Zur Darstellung erhitzt man chloressigsaures Natron nach dem Trocknen 2 Tage auf 150° (15). Selbst in heissem

Wasser nur wenig lösliches Pulver, das bei 220° schmilzt. Geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Glycolsäure, beim Erwärmen mit NH_3 in Glycolamid über.

Anhydrid, $C_4H_6O_5$, entsteht bei längerem Erhitzen von Glycolsäure auf 100° (7) und bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf diese (12). Unlösliches Pulver, das bei 129° schmilzt, durch kochendes Wasser Glycolsäure und beim Erhitzen für sich Glycolid liefert.

Diglycolsäure $C_4H_6O_5$. Entsteht beim Kochen von Chloressigsäure mit Aetzkalk oder Baryt (16) und bei der Oxydation des Diglycols. Zur Darstellung kocht man 1 Th. Chloressigsäure mit 3 Thln. $CaCl_2$,· 10 Thln. H_2O und überschüssigem Kalk 10 Stunden lang, filtrirt, fällt den gelösten Kalk durch CO_2 und verdunstet. Der Syrup wird mit Alkohol versetzt, wo glycolsaurer und diglycolsaurer Kalk ausfallen. Der Niederschlag wird aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt, wobei das letztere Salz als schwerlöslicheres rein erhalten wird. Dieses wird in Cu- oder Pb-Salz verwandelt und letzteres durch H_2S zerlegt (29).

Die Säure krystallisirt mit 1 Molekül H_2O und bildet rhombische Prismen. Sie verliert das Wasser bei 100° und schmilzt bei 150°. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich. Bei der Destillation zerfällt sie in Methylaldehyd, Glycolsäure, CO und CO_2. Beim Erhitzen mit HJ entsteht zunächst Glycolsäure, dann Essigsäure. Durch Behandlüng mit PCl_5 entsteht Chloracetylchlorid, beim Erhitzen mit Kali Essigsäure und Oxalsäure.

Salze (29, 30). Die Säure ist zweibasisch, ihre neutralen Alkalisalze sind in Wasser ungemein löslich und schwer zur Krystallisation zu bringen, die sauren Salze sind schwerer löslich und besser krystallisirbar.

Das saure Ammoniaksalz, $C_4H_6O_5NH_3$, bildet monokline Krystalle. 100 Th. H_2O lösen bei 16° 3,2 Th. Salz. Auch das s. Kalium- und Natriumsalz krystallisirt gut. Das Ca-Salz $C_4H_4CaO_5$ krystallisirt mit Wasser, doch schwanken die Angaben über den Wassergehalt. Das Ba-Salz, $C_4H_4BaO_5$, H_2O, ist erst in 600 Thln. siedendem Wasser löslich. Das Zn-Salz krystallisirt mit $3H_2O$. Das Pb-Salz bildet mikroskopische Krystalle. Kupfer- und Silbersalz sind Niederschläge.

Der Aethylester, $C_4H_4(C_2H_5)_2O_5$, wird aus dem Silbersalz durch Jodäthyl und beim Erhitzen von Chloressigester mit trockner Soda gewonnen (31). Er siedet unter geringer Zersetzung zwischen 235—240°, färbt sich nach der Destillation mit alkoholischem NH_3 roth. Der nicht destillirte Aether giebt durch alkoholisches Ammoniak in der Kälte ein Amid, $C_4H_4O_3(NH_2)_2$, welches in Wasser leicht lösliche Prismen bildet. Wird das letztere mit Wasser auf 100° erhitzt, oder mit concentrirter Barytlösung erwärmt, so entsteht die Diglycolaminsäure, $C_4H_5O_3(NH_2)$, welche rhombische Prismen bildet und bei 135° schmilzt (32).

Das Diglycolimid, $C_4H_5NO_3$: $O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2\cdot CO\diagdown}{\diagdown CH_2\cdot CO\diagup}NH$ entsteht bei der Destillation von saurem diglycolsaurem Ammoniak (32). Es bildet Nadeln, die bei 142° schmelzen. Liefert durch warmes Barytwasser Diglycolaminsäure, durch Kochen mit Kali Diglycolsäure. Giebt ein krystallinisches Silbersalz, $C_4H_4AgNO_3$.

Thiodiglycolsäure, $S(CH_2COOH)_2$. Entsteht aus chloressigsaurem Ammoniak durch alkoholisches Schwefelammonium (33), leichter beim Kochen von chloressigsaurem Calcium mit $Ca(SH)_2$ unter Einleiten von H_2S. Der gelöste Kalk wird dann durch CO_2 gefällt, das Filtrat zur Krystallisation eingedampft und der thiodiglycolsaure Kalk durch Alkohol ausgezogen und aus Wasser umkrystallisirt (30).

Die Säure wurde aus dem Bleisalz durch H_2S gewonnen (33). Sie bildet rhombische, bei 129° schmelzende Tafeln, löst sich leicht in Wasser (in 2, 3 Th.) und Alkohol und wird von HJ bei höherer Temperatur zu Essigsäure reducirt.

Salze (33). Das neutrale Ammoniaksalz ist zerfliesslich, das saure Salz bildet octaëdrische Krystalle. Das Ba-Salz, $C_4H_4BaSO_4$, bildet schwer lösliche Krystallkrusten, und nimmt bei längerer Berührung mit Wasser $5H_2O$ auf. Das neutrale Bleisalz, $C_4H_4PbSO_4$, ist krystallinisch, in heissem Wasser leicht löslich und geht durch NH_3 in ein basisches Salz über. Das Cu-Salz, $C_4H_4CuSO_4$, H_2O, wird als bläulicher Niederschlag gewonnen.

Der Aethylester, $C_4H_4(C_2H_5)_2SO_4$, entsteht aus der alkoholischen Lösung der Säure durch HCl (33), und aus Chloressigester durch alkoholisches KSH (25). Er siedet bei 267—268°.

Das Amid, $C_4H_4SO_2(NH_2)_2$, entsteht aus Chloressigsäureamid und alkoholischem Schwefelammonium (33). Bildet schwer lösliche Krystalle. Das Imid, $C_4H_4SO_2(NH)$, entsteht beim Erhitzen von saurem thiodiglycolsaurem Ammoniak auf 180—200° (33). Es bildet bei 128° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Durch Barytwasser entsteht in der Kälte Thiodiglycolaminsäure, beim Erhitzen Thiodiglycolsäure. Sublimirt unzersetzt und bildet ein unlösliches, flockiges Silbersalz.

Thiodiglycolaminsäure, $S(CH_2CO)_2OHNH_2$. Entsteht beim Erhitzen von thiodiglycolsaurem Ammoniak auf 145° und aus dem Imid durch warme concentrirte Lösungen von Baryt (33). Bei 125° schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich sind und beim Erhitzen für sich in das Imid übergehen.

Ca- und Ba-Salze, $Ca(C_4H_6NSO_3)_2$ und $Ba(C_4H_6NSO_3)_2$, krystallisiren je mit $1H_2O$ und sind leicht löslich. Das Ag-Salz, $C_4H_6AgNSO_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln.

Säureester der Glycolsäure.

Nitrylglycolsäureester, $NO_2OCH_2COOC_2H_5$. Aus Glycolsäureester und Salpeterschwefelsäure (34). Ein bei 180—182° siedendes Oel, das bei höherer Temperatur heftig explodirt.

Carbonylglycolsäureäthylester, $CO_3(CH_2COOC_2H_5)_2$, bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glycolsäureester als in Wasser unlösliche, bei etwa 200° siedende Flüssigkeit erhalten.

Der Aethylcarbonylglycolsäureäthylester, $C_2H_5CO_3CH_2COOC_2H_5$, entsteht beim Behandeln von Glycolsäureester mit Chlorkohlensäureester als eine bei 240° siedende Flüssigkeit (35).

Acetglycolsäureester, $C_2H_3O_2CH_2COOC_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen von Chlor- oder Bromessigester mit Natrium- oder Kaliumacetat (36, 37). Bei 179° siedendes Oel, dessen spec. Gew. 1,0993 bei 17° beträgt. In Wasser schwer löslich. Giebt durch Kalk in der Kälte Alkohol und acetglycolsaures Calcium, $(C_2H_3O_2CH_2COO)_2Ca$, $2H_2O$. Kleine in Wasser leicht lösliche prismatische Krystalle. Beim Kochen mit Kalk entsteht essigsaurer und glycolsaurer Kalk.

Der Ester giebt durch NH_3 Glycolamid und Acetamid, durch HBr entsteht Bromessigsäure, Essigsäure und Bromäthyl.

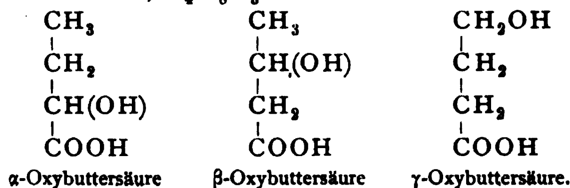
Propionylglycolsäureester (38), wie die Acetverbindung gewonnen, siedet bei 200—201° und hat bei 22° das spec. Gew. 1,0052.

Butyrylglycolsäureester, wie die Acetverbindung gewonnen, siedet bei 205—207°.

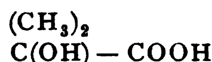
Isobutyrylglycolsäureester siedet bei 197—198° (38).

2. Milchsäuren, s. d. Art.

3. Oxybuttersäuren, $C_4H_8O_3$. Man kennt 4 isomere Verbindungen.



α-Oxybuttersäure β-Oxybuttersäure γ-Oxybuttersäure.



$$(CH_3)_2$$
$$C(OH) - COOH$$

Oxyisobuttersäure.

a) α-Oxybuttersäure*), $C_4H_8O_3$. Aus α-Brombuttersäure und Silberoxyd gleichzeitig von mehreren Forschern gewonnen (1). Entsteht auch aus Propionaldehyd und Blausäure (2), aus Propionylameisensäure durch nascirenden Wasserstoff (10) und durch Erhitzen der Aethyltartronsäure auf 180° (25). Zur Darstellung kocht man Chlor- oder Brombuttersäure mit Barythydrat, fällt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Die nach dem Abdestilliren des letztern hinterbleibende Säure wird in Zinksalz verwandelt und dieses umkrystallisirt und durch H_2S zerlegt (3).

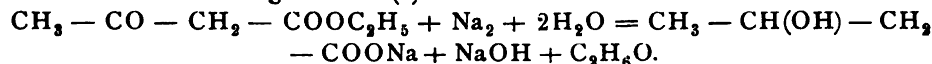
Krystallinische bei 43° schmelzende, zerfliessliche Substanz, die durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Essigsäure und Propionsäure zerfällt.

Das Ca-Salz, $Ca(C_4H_7O_3)_2$, $6H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, das Zn-Salz, $Zn(C_4H_7O_3)_2$, $2H_2O$, krystallisirt in dünnen Prismen und löst sich schwerer. Das Silbersalz, $AgC_4H_7O_3$, ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in Prismen. Der Aethylester siedet bei 167° (4).

Die Brombuttersäureester geben durch Natriumalkoholate die Aetherester der Oxybuttersäure (5): $C_4H_6Br(CH_3)O_3 + NaOC_2H_5 = C_4H_6(C_2H_5)(CH_3)O_3 + NaBr$.

Nach dieser Reaction sind mehrere Ester der Methyl- und Aethyloxybuttersäure dargestellt worden. Durch Zersetzen mit Kali entstehen daraus die Aethersäuren selbst, von denen hier nur einiges über Aethyloxybuttersäure mitgetheilt werden kann. Dieselbe: $C_4H_7(C_2H_5)O_3 = CH_3 - CH_2 - CHOC_2H_5 \cdot COOH$ ist ölig, leicht in Wasser löslich. Ihre Salze sind wenig charakterisirt. Der Methylester siedet bei 157°, der Aethylester zwischen 168—174°. Das Amid bildet bei 68° schmelzende Blättchen. Ueber Acetoxy- und Butyroxybuttersäureäthylester vergl. GAL., Ann. 142, pag. 373.

b) β-Oxybuttersäure, $C_4H_8O_3$. Von WISLICENUS aus Acetessigester durch Natrium in der Kälte gewonnen (6):



$$CH_3 - CO - CH_2 - COOC_2H_5 + Na_2 + 2H_2O = CH_3 - CH(OH) - CH_2 - COONa + NaOH + C_2H_6O.$$

Sie entsteht auch aus Propylenchlorhydrin und alkoholischem Cyankalium (7) und aus Aldol durch Oxydation.

Oelige hygroskopische Flüssigkeit, die bei der Destillation in Wasser und α-Crotonsäure zerfällt.

---

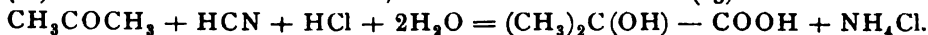
*) 1) R. SCHNEIDER, POGG. Ann. 113, pag. 169; NAUMANN, Ann. 119, pag. 115, FRIEDEL u. MACHUCCA, Ann. 120, pag. 279. 2) PRSCHIBITEK, Ber. chem. Ges. 9, pag. 1312. 3) MARKOWNIKOFF, Ann. 176, pag. 311. 4) SCHREINER, Ann. 197, pag. 21. 5) DUVILLIER, Ann. chim. (5) 17, pag. 532. 6) Ann. 149, pag. 205. 7) MARKOWNIKOFF, Ann. 153, pag. 237. 8) WURTZ, Jahresber. 1872, pag. 449; 1873, pag. 473; 1876, pag. 483; 1878, pag. 612; Bull. soc. chim. 28, pag. 170; 31, pag. 433; 34, pag. 485. 9) KOPP u. MICHAEL, Bull. soc. chim. 31, pag. 434. 10) CLAISEN u. ANTWEILER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 2123. 11) SAYTZEFF, Ann. 171, pag. 270, Ber. chem. Ges. 14, pag. 2688. 12) WURTZ, Ann. 107, pag. 197. 13) STÄDELER, Ann. 111, pag. 320. 14) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 133, pag. 88. 15) MARKOWNIKOFF, Ann. 153, pag. 228. 16) FITTIG, Ann. 200, pag. 70. 17) R. MEYER, Ber. chem. Ges. 11, pag. 1787. 18) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 135, pag. 25. 19) MARKOWNIKOFF, Ann. 146, pag. 339. 20) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 136, pag. 12. 21) HELL u. WALDBAUER, Ber. chem. Ges. 10, pag. 449. 22) BISCHOFF, Ber. chem. Ges. 5, pag. 866. 23) BISCHOFF, Ber. chem. Ges. 8, pag. 1334. 24) KELLY, Ber. chem. Ges. 11, pag. 2221. 25) GUTHZEIT, Ann. Chem. 209, pag. 234. 26) FRÜHLING, Monatshefte III, pag. 700. 27) WILLGERODT, Ber. chem. Ges. 15, pag. 2305.

Das Na-Salz, $NaC_4H_7O_3$, krystallisirt aus Alkohol und ist sehr zerfliesslich, das Zn-Salz krystallisirt undeutlich (8), das Silbersalz ist löslich und bildet feine Krystalle.

Der Aldehyd ist das Aldol (s. Art. Aldehyde).

c) γ-Oxybuttersäure. Von SAYTZEFF aus ihrem Lacton, dem sogen. Bernsteinsäurealdehyd durch Behandlung mit Baryt dargestellt. Es ist eine schwach saure Flüssigkeit, deren Barytsalz krystallinisch ist (11). Die Säure entsteht auch aus Trimethylencyanhydrin durch Erhitzen mit Kali oder Salzsäure (26).

d) Oxyisobuttersäure, $C_4H_8O_3$ (syn. Butyl-Lactinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure). Von WURTZ bei der Oxydation des Amylenglycols entdeckt (12). Entsteht ferner aus Aceton, Blausäure und Salzsäure (13)



$$CH_3COCH_3 + HCN + HCl + 2H_2O = (CH_3)_2C(OH) - COOH + NH_4Cl.$$

Ferner aus Oxalsäuremethylester, Zink und Jodmethyl (14); aus Bromisobuttersäure beim Erwärmen mit Baryt (15) oder Soda (16), bei der Oxydation der Isobuttersäure mit Kaliumpermanganat (17) und schliesslich bei der Zersetzung des Acetonchloroforms, $C(CH_3)_2OHCCl_3$, durch Wasser bei 180° (27).

Zur Darstellung mischt man 2 Mol. Jodmethyl mit 1 Mol. oxalsaurem Methyl und bringt dies mit einem Ueberschuss von granulirtem, amalgamirtem Zink in einem Kolben zusammen. Man erhitzt dann 96 Stunden lang auf 30—50° und übergiesst die krystallinisch erstarrte Masse allmählich mit Wasser und kocht längere Zeit mit Barytwasser. Dann wird zunächst der überschüssige Baryt durch CO_2 und das noch vorhandene Jod durch frisch gefälltes Silberoxyd entfernt. Das in Lösung bleibende Baryumsalz wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt (18). Auch aus Aceton und Blausäure lässt sich die Säure darstellen (19).

Die Oxyisobuttersäure bildet leicht lösliche und zerfliessliche Prismen, die bei etwa 50° sublimiren, bei 79° schmelzen und bei 212° sieden. Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entstehen Essigsäure, Aceton und Kohlensäure, beim Schmelzen mit Kali wird Aceton gebildet.

Das Ca-Salz, $Ca(C_4H_7O_3)_2$, bildet leicht lösliche Warzen. Das Ba-Salz, $Ba(C_4H_7O_3)_2$, Prismen. Das Zinksalz, $Zn(C_4H_7O_3)_2H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer (in 160 Thln.), in heissem leichter löslich. In Alkohol unlöslich. Es krystallisirt in mikroskopischen Blättchen. Das Silbersalz, $AgC_4H_7O_3$, ist verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt in Schuppen. Der Aethylester, $C_4H_7(C_2H_5)O_3$, siedet bei 150° und geht beim Behandeln mit PCl_3 in Methacrylsäureester über.

Die Aethoxyisobuttersäure (21), $C_6H_{12}O_3$, entsteht aus Bromisobuttersäure und alkohol. Kali. Sie siedet bei 180°, krystallisirt nur schwierig und ist in kaltem Wasser wenig löslich. Die Salze sind leicht löslich und krystallisirbar. Baryum- und Bleisalz enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das Zink- und Silbersalz krystallisiren wasserfrei.

Monochloroxyisobuttersäure, $C_4H_7ClO_3$ (22). Aus Chloraceton, Blausäure und Salzsäure. Bildet in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen.

Dichloroxyisobuttersäure, $C_4H_6Cl_2O_3$, existirt in 2 Modificationen. Die α-Säure entsteht aus Dichloraceton, Blausäure und Salzsäure (23), sie bildet bei 83° schmelzende Prismen, die in Aether löslich sind und deren Aethylester unter Zersetzung bei 208—215° siedet. Der Aethylester der β-Säure entsteht aus symmetrischem Glycerindichlorhydrin, Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam (24):



$$CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl+ClCOOC_2H_5=HCl+C(CH_2Cl)_2(OH)-COOC_2H_5.$$

Der Ester siedet bei 225—230° und bildet ein in Alkohol und Aether lösliches, in Wasser unlösliches Oel. Beim Kochen mit Kali entsteht Glycerin.

4. Oxyvaleriansäuren*), $C_5H_{10}O_3$. Man kennt folgende 6 isomere Verbindungen

a) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CO_2H$: α-Oxyvaleriansäure,
b) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$: γ-Oxyvaleriansäure,
c) $C_2H_5C(CH_3)OH \cdot CO_2H$: Methyläthyloxalsäure,
d) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)CO_2H$: Methyl β-Oxybuttersäure,
e) $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH)CO_2H$: α-Oxyisobutylameisensäure,
f) $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$: β-Oxyisobutylameisensäure.

a) Von der α-Oxyvaleriansäure ist nur ein Chlorsubstitutionsprodukt bekannt.

Trichlorvalerolactinsäure, $C_5H_7Cl_3O_3$. Von PINNER und BISCHOFF aus dem Additionsprodukt von Butylchloral an Blausäure, $C_4H_5Cl_3{}^{(OH)}_{CN}$, durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure erhalten (1). Rhombische bei 140° schmelzende Tafeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Das Na-Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Der Aethylester, $C_5H_6(C_2H_5)Cl_3O_3$, aus der alkohol. Lösung der Säure durch Einleiten von HCl dargestellt (2), bildet bei 40° schmelzende Prismen. Er siedet unter Zersetzung bei 255°. Durch NH_3 liefert er noch nicht ganz aufgeklärte Zersetzuugsprodukte, in Bezug auf welche wir auf die Originalabhandlung verweisen (2).

Das Amid, $C_5H_6Cl_3O_2NH_2$, bildet sich aus dem Nitril (Butylchloral und Blausäure) und concentrirter Schwefelsäure. Es schmilzt bei 119° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

b) γ-Oxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_3$. Man kennt nur ihre Salze, durch deren Zerlegung das Anhydrid der Säure, das Valerolacton (s. Art. Lactone) gebildet wird. Das Letztere, das aus Bromvaleriansäure beim Kochen mit Wasser entsteht, geht beim Kochen mit Kalk oder Barytwasser in oxyvaleriansaures Salz über (3). Das Ba-Salz, $Ba(C_5H_9O_3)_2$, ist ein Syrup, der nach und nach erhärtet und an der Luft rasch zerfliesst. Das Ca-Salz, $Ca(C_5H_9O_3)_2$, hat ähnliche Eigenschaften.

c) Methyläthyloxalsäure, $C_5H_{10}O_3$. Entdeckt von FRANKLAND u. DUPPA, welche den Ester der Säure erhielten bei Einwirkung eines Gemisches von Jodäthyl und Jodmethyl auf Oxaläther bei Gegenwart von granulirtem Zink (4) Entsteht ferner bei der Oxydation der Methyläthylessigsäure durch Kaliumpermanganat (5), durch Kochen der Brommethyläthylessigsäure mit kohlensaurem Natron (6) und endlich durch Zerlegung ihres Nitrils, das aus Aethylmethylketon, Cyankalium und conc. Salzsäure gewonnen wird, durch Salzsäure (6).

Bei 68° schmelzende Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch HJ wird sie zu Methyläthylessigsäure reducirt, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu CO_2 und Methyläthylketon oxydirt. Durch langes Erhitzen mit verd. Schwefelsäure liefert sie Methylcrotonsäure (5).

Das Ba-Salz, $Ba(C_5H_9O_3)_2$, ist leicht löslich und krystallinisch. Das Zinksalz, $Zn(C_5H_9O_3)_2$, ist selbst in heissem Wasser wenig löslich. Das Silbersalz, $AgC_5H_9O_3$, bildet warzige Krystalle, die verhältnissmässig leicht in Wasser löslich sind (6).

*) 1) PINNER u. BISCHOFF, Ann. 179, pag. 99. 2) PINNER u. KLEIN, Ber. chem. Ges. 11, pag. 1492. 3) MESSERSCHMIDT, Ann. 208, pag. 92. 4) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 135, pag. 37. 5) MILLER, Ann. 200, pag. 282. 6) BÖCKING, Ann. 204, pag. 18. 7) ROHRBECK, Ann. 188, pag. 229. 8) RÜCKER, Ber. chem. Ges. 10, pag. 1954. 9) Ann. Chem. 139, pag. 206. 10) SCHMIDT u. SACHTLEBEN, Ann. 193, pag. 106. 11) SCHLEBUSCH, Ann. 141, pag. 322. 12) LIPP, Ann. 205, pag. 28. 13) DUVILLIER, Bull. soc. chim. 30, pag. 506. 14) Ann. 185, pag. 163. 15) MILLER, Ann. Chem. 200, pag. 273.

Der Aethylester siedet bei 165,5° und hat bei 13° das spec. Gew. 0,9768. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und geht durch PCl_3 in Methylcrotonsäureester über (4).

d) Methyl β-Oxybuttersäure, $C_5H_{10}O_3$. Von ROHRBECK bei der Reduction des Methylacetessigesters durch Natriumamalgam in kalter alkoholischer Lösung (unter zeitweiser Neutralisation durch Schwefelsäure) gewonnen (7).

Gelber Syrup, der durch Erhitzen mit HJ in Methylcrotonsäure übergeht (8).

Das Na-Salz, $NaC_5H_9O_3$, krystallisirt und schmilzt bei 210°. Das Ba-Salz, $(C_5H_9O_3)_2$ Ba, H_2O, bildet leicht lösliche Nadeln. Das Ag-Salz, $AgC_5H_9O_3$, ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirbar.

e) α-Oxyisobutylameisensäure, $C_5H_{10}O_3$. Von FITTIG und CLARK aus Bromisobutylameisensäure und Silberoxyd dargestellt (9). Statt des Silberoxyds kann auch Kali (10) oder Baryt (11) angewendet werden. Die Säure entsteht auch aus Isobutylaldehyd und Blausäure, wenn das so gewonnene Nitril durch Kochen mit conc. Salzsäure zerlegt wird (12).

Die Säure bildet bei 82° schmelzende rhombische Tafeln. Sie ist in Wasser Alkohol und Aether leicht löslich, zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 135° in Ameisensäure und Isobutylaldehyd. Wird von bichromsaurem Kali und Schwefelsäure zu Isobuttersäure und CO_2 oxydirt.

Die Salze (9, 12) sind meist krystallinisch und in Wasser löslich. Das Mg-Salz, $Mg(C_5H_9O_3)_2$, $2H_2O$, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen, auch in heissem Wasser nicht merklich löslicher. Das Ca-Salz, $Ca(C_5H_9O_3)_2$, $1\frac{1}{2}H_2O$, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser weniger löslich. Bildet kleine Nadeln. Das Zn-Salz, $Zn(C_5H_9O_3)_2$, Cu-Salz, $Cu(C_5H_9O_3)$ H_2O, und Silbersalz, $Ag(C_5H_9O_3)_2$, sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Der Aethylester (16), $C_5H_9(C_2H_5)O_3$, entsteht aus dem Silbersalz durch JC_2H_5 und siedet bei 175°.

Das Anhydrid (10) (Lactid), $C_5H_8O_2$, entsteht beim Erhitzen der Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 200°. Es bildet feine Nadeln, die bei 136° schmelzen. Sie sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich.

Das Nitril (12) C_5H_9NO, entsteht aus Isobutylaldehyd und Blausäure schon beim Mischen. Es ist ein Oel, das bei der Destillation in die beiden Componenten gespalten wird. In rauchender Salzsäure löst es sich unter Bildung von Amid, $C_5H_9O_2NH_2$, auf. Dieses bildet grosse Krystalle, die bei 104° schmelzen.

Die Aethyloxyisobutylameisensäure, $(C_2H_5)C_5H_9O_3$, wird aus Bromisobutylameisensäure und Natriumalkoholat dargestellt (13). Sie ist wenig untersucht.

f) β-Oxyisobutylameisensäure, $C_5H_{10}O_3$. Von M. und A. SAYTZEFF bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol gewonnen (14). Bildet sich auch bei der Oxydation von Isobutylameisensäure durch verdünnte Chamäleonlösung (15).

Leicht löslicher Syrup, der bei der Oxydation in CO_2 Essigsäure und Aceton zerfällt.

Das Ca-Salz, $Ca(C_5H_9O_3)_2$, $12H_2O$, ist amorph, im Exsiccator verliert es das Krystallwasser nach und nach und wird krystallinisch. Das Ba-Salz, $Ba(C_5H_9O_3)_2$, bildet leicht lösliche Prismen. Das Zn-Salz, $Zn(C_5H_9O_3)_2$, ist auch krystallinisch und leicht löslich. Das Cu-Salz, $Cu(C_5H_9O_3)_2$, krystallisirt hexagonal, mit $2H_2O$ rhombisch. Das Silbersalz, $AgC_5H_9O_3$, ist in Wasser schwer löslich.

Der Aethylester, $C_5H_9O_3 \cdot C_2H_5$, entsteht aus dem Silbersalz durch Jodäthyl. Er siedet bei 180°. Durch PCl_5 geht er in Dimethylacrylsäureester über (16).

5. Oxycapronsäuren*), $C_6H_{12}O_3$, sind bis jetzt 7 bekannt.
a) Leucinsäure (α-Oxycapronsäure), $CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$,
b) β-Oxycapronsäure, $CH_3\cdot(CH_2)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$,
c) γ-Oxycapronsäure, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_2\cdot COOH$,
d) α-Oxyisobutylessigsäure, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot COOH$,
e) γ-Oxyisobutylessigsäure, $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot(CH_2)_2\cdot COOH$,
f) Diäthyloxalsäure, $(C_2H_5)_2\cdot C(OH)\cdot COOH$,
g) Aethyl β-Oxybuttersäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOH$.

a) Leucinsäure, $C_6H_{12}O_3$. Von STRECKER aus Leucin durch salpetrige Säure gewonnen (1). Zur Darstellung leitet man in eine kochende wässrige Leucinlösung, die mit Salpetersäure versetzt ist, einen Strom salpetriger Säure, entzieht die Säure der Lösung durch Aether und reinigt die nach Destillation des Aethers zurückbleibende Säure durch Ueberführung in das Zinksalz (2).

Die Säure krystallisirt in Nadeln, die bei 73° schmelzen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und beim Erhitzen auf 225° in ein syrupöses unlösliches Anhydrid verwandelt werden.

Das Ca-Salz, $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$, bildet Nadeln. Das Ba-Salz, $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$, Blätter. Das Zn-Salz, $Zn(C_6H_{11}O_3)_2$, H_2O, bildet Schuppen, die nur schwer in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol löslich sind. Das Cu-Salz, $Cu(C_6H_{11}O_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol in blauen Schüppchen. Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht löslich.

b) β-Oxycapronsäure (?) $C_6H_{12}O_3$. Die aus Gährungscapronsäure durch Brom entstehende Bromcapronsäure wird mit Sodalösung gekocht (3). Sie bildet seidenartige Nadeln und schmilzt bei 61°. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Natrium- und Kaliumsalz sind amorph. Das Ammoniak-, Baryum-, Kupfer- und Silbersalz krystallisiren wasserfrei, das Magnesium- und Zinksalz krystallisiren mit $2H_2O$. Der Aethylester riecht angenehm und liefert durch NH_3 das bei 140°—142° schmelzende Amid.

c) γ-Oxycapronsäure, $C_6H_{12}O_3$. Entsteht aus der durch HBr aus Hydrosorbinsäure gewonnenen Bromcapronsäure beim Kochen mit Soda (4) oder aus dem beim Kochen mit Wasser gebildeten Lacton durch Kochen mit Baryt (5). Die Säure ist ölig, nicht näher untersucht. Das Ca-Salz, $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$, ist glasartig und zerfliesslich. Das Ba-Salz, $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$, ist eine gummiartige Masse, das Ag-Salz, $AgC_6H_{11}O_3$, ist ein farbloser Niederschlag.

d) α-Oxyisobutylessigsäure, $C_6H_{12}O_3$. Das Nitril entsteht aus Isovaleraldehyd und Blausäure und wird durch Kochen mit rauchender Salzsäure in die Säure verwandelt (6). Dieselbe Säure entsteht vielleicht auch beim Erhitzen der Isobutyltartronsäure auf 180° (12).

Dieselbe krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 54° (1). Bei der Oxydation liefert sie CO_2 und Isovaleraldehyd.

Das Zn-Salz ist schwer in Wasser löslich und krystallisirbar. Das Cadmiumsalz ist leichter löslich. Das Kupfersalz ist in Wasser sehr schwer löslich, lässt sich aber aus Alkohol krystallisirt erhalten. Das Silbersalz bildet Nadeln.

e) γ-Oxyisobutylessigsäure, $C_6H_{12}O_3$, bildet sich aus ihrem Lacton (s.

*) 1) Ann. Chem. 68, pag. 55. 2) WAAGE, Ann. 118, pag. 297. 3) ELISAFOFF, Ber. chem. Ges. 14, pag. 1401. 4) LANDSBERG, Ann. Chem. 200, pag. 51. 5) FITTIG u. HJELT, Ann. Chem. 208, pag. 67. 6) ERLENMEYER u. SIGEL, Ber. chem. Ges. 7, pag. 1109. 7) BREDT u. FITTIG, Ann. Chem. 200, pag. 58 u. 259. 8) BREDT, Ann. Chem. 208, pag. 57. 9) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 126, pag. 109 u. 135, pag. 26. 10) CHAPMAN u. SMITH, Jahresber. 1867, pag. 451. 11) HAUSHOFER, Jahresber. 1877, pag. 719. 12) GUTHZEIT, Ann. Chem. 209, pag. 239. 13) HENRY, Ber. chem. Ges. 5, pag. 949.

Art. Lactone) beim Kochen mit Baryt (7). Der überschüssige Baryt wird mit CO_2 gefällt und das Ba-Salz in einer Kältemischung mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Syrup, der farblose Krystalle absetzt. Die Säure zersetzt sich aber sehr leicht in Wasser und Lacton (8).

Das Ba-Salz krystallisirt aus heissem Alkohol: $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in breiten Nadeln.

f) Diäthyloxalsäure, $C_6H_{12}O_3$. Von FRANKLAND und DUPPA wurde der Aethylester dieser Säure bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf oxalsaures Aethyl entdeckt (9). Derselbe entsteht auch aus Aethyloxalsäurechlorid und Zinkäthyl (3). Zur Darstellung bringt man in einen sehr geräumigen Kolben frisch und fein gekörntes, getrocknetes und noch heisses Zink, setzt eine Mischung von 409 Grm. C_2H_5J und 191 Grm. Oxalester hinzu und hierauf eine kleine Menge (5 Grm.) Zinkäthyl, das mit dem doppelten Gewicht Aether verdünnt ist. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet, dann mehrere Stunden sich selbst überlassen und schliesslich durch Erwärmen beendigt. Man setzt dann viel heisses Wasser zu und destillirt ab. Dem aus 3 Schichten bestehenden Destillat wird der Ester durch Schütteln mit Aether entzogen (10). Nach Destillation des Aethers wird der Ester durch Fractionirung gereinigt; dann durch Baryt zerlegt und aus dem Barytsalz die Säure durch genaue Fällung des Baryts mit Schwefelsäure gewonnen.

Die Säure bildet tricline Krystalle, die bei 80° schmelzen (11). Bei 17° in 2,8 Thln. Wasser löslich. Wird von bichromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu Diäthylketon oxydirt. Durch rauchende Salzsäure bei 150° entsteht neben Diäthylketon Aethylcrotonsäure. Durch PCl_5 entsteht zunächst das Chlorid, $C_6H_{11}O_2Cl$, das bei der Destillation in Aethylcrotonsäurechlorid verwandelt wird (12).

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Blättern. Das Ba-Salz, $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$, $5H_2O$, in rhombischen Tafeln. Das Zn-Salz, $Zn(C_6H_{11}O_3)_2$, ist in heissem Wasser noch schwerer löslich als in kaltem. Das Silbersalz, $AgC_6H_{11}O_3$, $1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Nadeln.

Der Methylester, $CH_3C_6H_{11}O_3$, siedet bei 165°, der Aethylester bei 175°. Das spec. Gew. desselben beträgt bei 18,7°: 0,9613. Durch PCl_3 liefert er Aethylcrotonsäureester. Durch PCl_5 bildet sich Chlordiäthylessigsäureester (13).

g) Aethyl β-Oxybuttersäure, $C_6H_{12}O_3$. Aus Aethylacetessigester durch Natriumamalgam gewonnen (14). Die Säure ist syrupös und zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser und Aethylcrotonsäure.

Das Na-Salz, $NaC_6H_{11}O_3$, bildet zerfliessliche Blättchen. Das Cu-Salz, $(C_6H_{11}O_3)_2Cu$, ein unlösliches, blaues Pulver. Das Ag-Salz, $AgC_6H_{11}O_3$, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

6. Oxyheptylsäuren*), $C_7H_{14}O_3$, sind 7 bekannt.

a) α-Oxyheptylsäure, $CH_3(CH_2)_4CH(OH)\cdot COOH$,

b) Isoamylhydroxalsäure, $C_5H_{11}CH(OH)CO_2H$,

c) α-Methyläthyl β-Oxybuttersäure, $CH_3\cdot CH(OH)C{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}}$ (mit $COOH$ am C)

*) 1) HELMS, Ber. chem. Ges. 8, pag. 1169. 2) LEY, Ber. chem. Ges. 10, pag. 231. 3) FRANKLAND u. DUPPA, Zeitschr. 1866, pag. 491; Ann. 142, pag. 6. 4) SAUR, Ann. 188, pag. 266. 5) FITTIG u. KRAFFT, Ann. 208, pag. 89. 6) HEINTZ, Ann. 189, pag. 231 u. 192, pag. 329. 7) SEMLJANIZIN, Ber. chem. Ges. 12, pag. 2375. 8) SCHIROKOW, Ber. chem. Ges. 12, pag. 2376. 9) ERLENMEYER u. SIGEL, Ann. 177, pag. 103. 10) MARKOWNIKOFF, Zeitschr. 1867, pag. 516. 11) SCHNAPP, Ann. 201, pag. 65.

d) γ-Methyläthyl γ-Oxybuttersäure, $\frac{CH_3}{C_2H_5}C(OH)\cdot CH_2CH_2\cdot COOH$ (?),
e) Trimethyloxybuttersäure, $(CH_3)_3C\cdot CH_2C(H_3)OH\cdot CO_2H$,
f) Methylpropyläthylenmilchsäure, $\frac{CH_3}{C_3H_7}C(OH)CH_2\cdot COOH$,
g) Diäthyläthylenmilchsäure, $(C_2H_5)_2C(OH)CH_2COOH$.

a) α-Oxyheptylsäure, $C_7H_{14}O_3$. Das aus normaler Heptylsäure durch Brom dargestellte bromheptylsaure Kalium wird mit Wasser auf 140° erhitzt (1). Die Säure schmilzt bei 65° (2) und giebt bei der Oxydation Capronaldehyd.

Der Methylester siedet bei 160—165°. Das Amid bildet bei 147° schmelzende Tafeln.

b) Isoamylhydroxalsäure, $C_7H_{14}O_3$. Das Zinksalz entsteht neben dem Aethylester der Säure, dem Aethylisoamyloxalsäureäthylester, $C_5H_{11}(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, und dem Diisoamyloxalsäureester, $(C_5H_{11})_2CH(OH)COOC_2H_5$, wenn man Oxalester mit Isoamyljodür und granulirtem Zink auf 100° erhitzt und das Produkt mit Wasser versetzt und destillirt. Das Zinksalz, welches im Rückstand bleibt, wird durch H_2S zerlegt (3).

Die Säure krystallisirt in glänzenden Schuppen, die bei 60,5° schmelzen. Das Ba-Salz, $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$, bildet leicht lösliche Schuppen. Das Cu-Salz, $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$, schwer lösliche blaue Schuppen.

Der Aethylester siedet bei 203°. (Die daraus durch Zerlegen mit Baryt dargestellte Säure war ölig, also vielleicht verschieden von der obigen). Der Aethylisoamyloxalsäureäthylester, $C_7H_{12}(C_2H_5)_2O_3$, siedet bei 224—225° (s. oben).

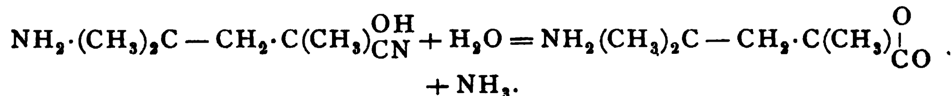
c) α-Methyläthyl β-Oxybuttersäure, $C_7H_{14}O_3$. Aus Methyläthylacetessigester durch Natriumamalgam gewonnen (4). Sie bildet einen in Wasser sehr löslichen Syrup.

Das Na-Salz, $NaC_7H_{13}O_3$, bildet Krystallwarzen. Das Cu Salz, $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$, ist ein blauer Niederschlag. Das Ag-Salz, $AgC_7H_{13}O_3$, bildet in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen.

d) γ-Methyläthyl γ-Oxybuttersäure, $C_7H_{14}O_3$. Aus dem Heptolacton (s. Lactone) durch Kochen mit Alkalien dargestellt (5). Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie sofort wieder in Anhydrid übergeht.

Das Ba-Salz, $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$, ist amorph und sehr löslich. Beim Erwärmen auf 100° zerlegt es sich in Heptolacton und ein basisches Salz. Das Ag-Salz, $AgC_7H_{13}O_3$, ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag.

e) Trimethyloxybuttersäure. Man kennt nur ein Amidosubstitutionsprodukt derselben. Kocht man das Additionsprodukt von Blausäure an Diacetonamin mit Salzsäure, so entsteht Amidotrimethylbutyllactid (6):



$$NH_2\cdot(CH_3)_2C-CH_2\cdot C(CH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CN}+H_2O=NH_2(CH_3)_2C-CH_2\cdot C(CH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{|\,CO}\ .$$
$$+NH_3.$$

Dieses Anhydrid bildet über 180° schmelzende Prismen und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Beim Kochen mit Baryt geht es in das Barytsalz der Säure über. Dieses wird durch Kupfervitriol in das Kupfersalz verwandelt, das durch viel heisses Wasser (oder Alkohol) vom Baryumsulfat getrennt und dann durch H_2S zerlegt wird. — Die Säure ist krystallinisch, in Wasser ziemlich leicht löslich und zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Lactid.

Das Cu-Salz, $CuC_7H_{13}NO_3, 2H_2O$, bildet blaue Krystallkörner, die in heissem Wasser

nur schwer, leichter in Alkohol löslich sind. Das Sulfat, $(C_7H_{15}NO_3)_2H_2SO_4$, bildet in Alkohol leicht lösliche Krystalldrusen.

f) Methylpropyläthylenmilchsäure, $C_7H_{14}O_3$. Bei der Oxydation von Methylallylpropylcarbinol mit Kaliumpermanganat erhalten (7). Die Säure ist syrupös. Das Silbersalz bildet prismatische Krystalle.

g) Diäthyläthylenmilchsäure, $C_7H_{14}O_3$. Durch Oxydation des Allyldiäthylcarbinols mit Kaliumpermanganat erhalten (8). Die Säure bildet bei 72° schmelzende Nadeln. Das Silbersalz bildet Flocken, die aus kleinen Nadeln bestehen. Das Ca-Salz ist amorph.

Von den kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe seien hier noch erwähnt:

1. Die Oxycaprylsäure, $C_8H_{16}O_3$, aus Oenanthol, Blausäure und Salzsäure dargestellt (9). Krystallinische, bei 69° schmelzende Säure.

2. Diisopropyloxalsäure, $C_8H_{16}O_3$, aus Oxalester, Zink und Jodisopropyl gewonnen. Bildet bei 110° schmelzende Nadeln (10).

3. Die Diäthyl-β-Oxybuttersäure, $C_8H_{16}O_3$, durch Reduction des Diäthylacetessigäthers mit Natriumamalgam dargestellt. Sie ist ein Syrup (11).

4. Die Aethylisoamyloxalsäure, $C_9H_{18}O_3$, bildet sich neben Isoamylhydroxalsäure bei der Behandlung von Oxalester mit Isojodamyl und Zink (s. oben). Krystallinische Säure (3).

5. Die Dipropyläthylenmilchsäure, $C_9H_{18}O_3$, bei der Oxydation von Allyldipropylcarbinol gewonnen, ist syrupös (3).

6. Die Diisoamyloxalsäure, $C_{12}H_{24}O_3$, aus Oxalester, Jodamyl und Zink (s. oben) dargestellt, bildet bei 122° schmelzende Nadeln (3).

Ia. Wasserstoffärmere einbasisch-zweiatomige Säuren*).

1. Die Oxyacrylsäure (Glycidsäure), $C_3H_4O_3$, gehört wahrscheinlich nicht hierher sondern ist nach ERLENMEYER (1) $CH_2 = CH - COOH$ (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH). Sie ensteht aus α- und β-Chlormilchsäure (2, 1) durch Kali. Die Säure ist flüssig, verbindet sich mit Wasser zu Glycerinsäure und mit rauchender Salzsäure zu β-Chlormilchsäure. Das Na-Salz, $NaC_3H_3O_3$, $\frac{1}{2}H_2O$, bildet platte Nadeln. Das K-Salz, $KC_3H_3O_3$, $\frac{1}{2}H_2O$, bildet kugelförmige Krystallaggregate. Das Ca-Salz ist in H_2O ungemein löslich und wird durch Alkohol als Pulver gefällt. Das Ag-Salz, $AgC_3H_3O_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen rhombischen Tafeln.

2. Oxycrotonsäure, $C_4H_6O_3$, aus Epidichlorhydrin durch Kochen mit Alkohol und Cyankalium neben Tricarballylsäure erhalten (3). Das Ag-Salz, $AgC_4H_5O_3$, bildet einen käsigen Niederschlag.

3. Angelactinsäure. Man kennt nur ein Chlorsubstitutionsprodukt, welches durch Behandlung der Trichlorvalerolactinsäure durch Zink und Salzsäure entsteht (4). Die Säure $C_5H_7ClO_3$ krystallisirt, schmilzt bei 116°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie verbindet sich direkt mit Brom.

Das Zn-Salz, $Zn(C_5H_7ClO_3)_2$, krystallisirt undeutlich und ist in Wasser leicht löslich. Das Cu-Salz, $Cu(C_5H_7ClO_3)_2$, ist ein in Wasser fast unlösliches blaues Pulver. Das Ag-Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln.

Der Aethylester siedet unter Zersetzung bei 230°. Der Isobutylester siedet bei 235—240°.

4. Allyl-β-Oxybuttersäure, $C_7H_{12}O_3$, aus Allylacetessigester und Natriumamalgam erhalten, bildet einen in Wasser löslichen Syrup (5).

Das Ba-Salz, $Ba(C_7H_{11}O_3)_2$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Körner. Das Zn-Salz, $ZnC_7H_{10}O_3$, H_2O (basisches Salz), bildet kleine, sehr lösliche Kryställchen.

5. Mesitonsäure, $C_7H_{12}O_3$, entsteht aus Aceton durch 8tägiges Stehen

*) 1) ERLENMEYER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 458. 2) MELIKOFF, Ber. chem. Ges. 13, pag. 271. 3) CLAUS, Ann. 170, pag. 126. 4) PINNER u. KLEIN, Ber. chem. Ges. 11, pag. 1496. 5) ZEIDLER, Ann. 187, pag. 45. 6) PATERNO u. SPICA, Ber. chem. Ges. 9, pag. 344. 7) M. SAYTZEFF, Ann. 185, pag. 183. 8) PINNER, Ber. chem. Ges. 14, pag. 1072; 15, pag. 576.

mit Salzsäure, Neutralisation mit Soda und Kochen mit CyK und Alkohol (8). Sie bildet grossblättrige Krystalle, die leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich sind und bei 90° schmelzen. Die Salze sind sehr leicht löslich. Der Aethylester der Säure siedet bei 210° und soll durch Chloracetyl einen Acetylester liefern. Bei der trocknen Destillation entsteht ein Anhydrid, $C_7H_{10}O_2$, das bei 24° schmilzt und bei 167° siedet.

6. Diallyloxalsäure, $C_8H_{12}O_3$. Der Ester der Säure wurde aus Oxalester durch Behandlung mit Jodallyl und Zink erhalten (6). Derselbe wurde durch Kochen mit Baryt zerlegt (7). Die Säure schmilzt bei 48,5° und krystallisirt in Nadeln. Sie ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leichter löslich. Sie verbindet sich mit 4 At. Brom.

Das Ba-Salz, $Ba(C_8H_{11}O_3)_2$, bildet leicht lösliche mikroskopische Nadeln. Das Zn-Salz, $Zn(C_8H_{11}O_3)_2$, $1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt auch in Nadeln. Das Bleisalz, $Pb(C_8H_{11}O_3)_2$, $2H_2O$, bildet monokline Tafeln, die unter 100° schmelzen.

II. Einbasisch-dreiatomige Säuren.

1. Glycerinsäure*), $C_3H_6O_4$: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH$. Von DEBUS (1) bei der Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure entdeckt. Entsteht auch bei freiwilliger Zersetzung des Nitroglycerins (2), beim Erhitzen von Glycerin mit Brom und Wasser (3). Aus dem Silbersalz der flüssigen Chlormilchsäure durch Wasser (4), aus dem Kalksalz der bei 71° schmelzenden Chlormilchsäure durch Silberoxyd (5) und vielleicht auch aus Dichlormilchsäure durch Baryt (6).

Zur Darstellung schichtet man untereinander 50 Grm. Glycerin, 50 Grm. Wasser und 50 Grm. rauchende Salpetersäure, indem man sie durch eine Trichterröhre mit feiner Spitze langsam nach einander einfliessen lässt. Das Gemisch bleibt 3 Tage in der Kälte stehen und wird dann auf dem Wasserbad bis auf etwa 90 Grm. verdunstet. Nach längerem Stehen setzt man zum Rückstand 650 Ccentim. Wasser und 133 Grm. kohlensaures Blei, lässt wieder einen Tag stehen und erhitzt dann 2 Stunden auf 60—65°. Das entstandene Bleisalz wird filtrirt, in heissem Wasser gelöst und durch H_2S zersetzt (7) (17).

Die Glycerinsäure bildet einen dicken Syrup, der sich mit Wasser und Alkohol mischt, in Aether aber unlöslich ist. Bei 10stündigem Erhitzen auf 105° entsteht ein Anhydrid $C_3H_4O_3$, das eine zähe Masse bildet, die durch Basen wieder in glycerinsaures Salz verwandelt wird. Beim längeren Aufbewahren soll sich ein in Nadeln krystallisirendes Anhydrid bilden (10). Bei der trocknen Destillation entstehen Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Brenzweinsäure etc. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Ameisensäure und Essigsäure. Bei der Behandlung mit Jodphosphor (PJ_2) entsteht β-Jodpropionsäure (7). Beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali entsteht Brenztraubensäure (16). Phosphorsuperchlorid erzeugt Dichlorpropionsäure (8). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre entsteht schliesslich Dichlorpropionsäure.

*) 1) DEBUS, Ann. 106, pag. 79. 2) WARREN u. H. MÜLLER, Ann. 109, pag. 122. 3) BARTH, Ann. 124, pag. 341. 4) MELIKOFF, Ber. chem. Ges. 13, pag. 273. 5) FRANK, Ann. 206, pag. 338. 6) GRIMAUX u. ADAM, Ber. chem. Ges. 13, pag. 1864. 7) BEILSTEIN, Ann. 120, pag. 226. 8) WERIGO, Ann. 167, pag. 49, u. 170, pag. 163. 9) HENRY, Ber. chem. Ges. 4, pag. 706. 10) SOKOLOW, Ber. chem. Ges. 11, pag. 679. 11) SCHRADER, Ann. 177, pag. 282. 12) CLAISEN u. ANTWEILER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 1938. 13) PETRIEFF u. EGHIS, Ber. chem. Ges. 8, pag. 265. 14) HANRIOT, Ann. chim. phys. [5] 17, pag. 104. 15) ALLEN HOWE, Ann. Chem. 200, pag. 21. 16) ERLENMEYER, Ber. chem. Ges. 14, pag. 320. 17) MULDER, Ber. chem. Ges. 9, pag. 1902.

Das Ammoniaksalz, $C_3H_5(NH_4)O_4$, bildet zerfliessliche Krystalle. Das Ca-Salz, $Ca(C_3H_5O_4)_2$, $2H_2O$, Krusten, die in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind. Das Ba-Salz, $Ba(C_3H_5O_4)_2$, ist sehr leicht in heissem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Das Zn-Salz, $Zn(C_3H_5O_4)_2$, H_2O, bildet undeutliche Krystalle. Das Bleisalz, $Pb(C_3H_5O_4)_2$, bildet harte Krystallkrusten, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Kupfersalz bildet blaue mikroskopische Krystalle.

Der Aethylester, $C_3H_5(C_2H_5)O_4$, entsteht beim Erhitzen von Glycerinsäure mit dem 3fachen Volum absoluten Alkohols auf 170—190°. Er siedet zwischen 230—240°.

Trichlorglycerinsäure, $C_3H_3Cl_3O_4$, entsteht beim Behandeln von Gallussäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (neben Tricarballylsäure) (11) und aus Trichloracetcyanid durch Salzsäure (12). Sie bildet flache, bei 102° schmelzende, fast unzersetzt siedende Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Durch Alkalien zerfällt sie in Chloroform und Oxalsäure.

Das Natriumsalz, Baryum- und Kaliumsalz krystallisiren und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Das Amid, $C_3H_2Cl_3O_3NH_2$, entsteht aus Trichloracetylcyanid und Salzsäure in der Kälte. Es bildet bei 126° schmelzende Tafeln (12).

Serin (Glyceraminsäure), $C_3H_7NO_3$. Entsteht bei langem Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure (13). Bildet monokline Krystalle oder Krusten, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind. Es geht durch salpetrige Säure in Glycerinsäure über.

Das Chlorhydrat, $C_3H_7NO_3HCl$, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln, das Nitrat, $C_3H_7NO_3 \cdot HNO_3$, mikroskopische Nadeln. Das Kupfersalz, $Cu(C_3H_6NO_3)_2$, bildet blaue Krystalle.

Cystin, $C_3H_7NO_2S$ (vielleicht eine Amidothioglycerinsäure). Findet sich als Harnstein, als Harngries, in typhoser Leber und in der Rindsniere. (Die Cystinharnsteine sind in Ammoniak löslich — Unterschied von Harnsäuresteinen). Es bildet kleine Krystalle, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. In starken Mineralsäuren und Alkalien löslich. Aus letzteren durch Essigsäure fällbar.

Von anderen Säuren dieser Gruppe seien hier noch erwähnt:

1. Dioxybuttersäuren, $C_4H_8O_4$. Man kennt deren 2. Die eine entsteht aus Bibrombuttersäure und Silberoxyd (13). Es ist eine ölige Säure, die ein krystallinisches Calcium-, Zink- und Silbersalz bildet.

Die zweite Dioxybuttersäure wird aus Cyanhydrin (welches selbst aus Glycerinchlorhydrin und Cyankalium entsteht) durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Sie ist ölig und die Salze schwer krystallisirbar (14).

2. Hexerinsäure, $C_6H_{12}O_4$. Dieselbe entsteht, wenn das Additionsprodukt von Brom an Aethylcrotonsäure mit Wasser auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird. Sie bildet bei 14° schmelzende Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (15).

III. Einbasisch-vieratomige Säuren.

Hierher gehört nur eine einzige sehr wenig bekannte Säure, die

Erythroglucinsäure*), $C_4H_8O_5$, welche bei der Oxydation des Erythrits mit Salpetersäure (1) oder Platinmohr (2) entsteht.

Sie bildet lange Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das Baryumsalz, $BaC_4H_6O_5$, H_2O (basisches Salz) entsteht beim Fällen der Säure mit Barytwasser. Es ist ein amorphes Pulver. Auch Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

---

*) 1) LAMPARTER, Ann. Chem. 134, pag. 260. 2) SELL, Zeitschr. 1866, pag. 2.

IV. Zweibasisch-dreiatomige Säuren.

1. Tartronsäure*), $C_3H_4O_5 = COOH-CH(OH)-COOH$. Sie wurde von DESSAIGNES bei der Zersetzung der Nitroweinsäure in wässriger Lösung entdeckt (1). Sie bildet sich ferner bei der Reduction der Mesoxalsäure durch Natriumamalgam (2), aus Brommalonsäure und Silberoxyd (3) oder Chlormalonsäureester und Kali (4), aus Dibrombrenztraubensäure und Barytwasser bei 30—40° (5), bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (6) oder Kaliumpermanganat (7) und beim Erhitzen des carboxytartronsauren Natrons, $C_4H_2Na_2O_7$, auf 100°, welches dabei CO_2 abgiebt (8).

Zur Darstellung zerlegt man reine Nitroweinsäure durch verdünnten Alkohol (s. Gew. 0,925), indem man sie nach und nach in den Alkohol einträgt, der in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt wird. Die erhaltenen Krystalle presst man ab und krystallisirt aus Wasser um (9). Oder man zerlegt Chlormalonsäureester durch Erwärmen mit Kali (4), neutralisirt mit Salzsäure, verdampft auf dem Wasserbad, setzt die berechnete Menge von concentrirter Salzsäure und grössere Mengen von gebranntem Gyps zu, lässt zuerst im Vacuum und dann bei 100° trocknen und extrahirt die Tartronsäure dann mit Aether.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in glashellen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Sie enthält Krystallwasser, das sie bei 100° verliert, wo sie dann auch in Aether leicht löslich ist. Sie sublimirt bei 110° und schmilzt bei 186° unter Zersetzung in Glycolid, Kohlensäure und Wasser.

Salze. Das Ammoniaksalz entspricht nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $(NH_4)_2C_3H_2O_5$. Es bildet Nadeln. Das saure Ammoniaksalz spaltet sich beim Erhitzen in Glycolsäureamid, CO_2 und H_2O. Das Kaliumsalz, $K_2C_3H_2O_5$, H_2O, ist eine krystallinische Masse. Das Natriumsalz, $C_3H_2Na_2O_5$, ist krystallinisch. Das Ba-Salz, $BaC_3H_2O_5$, $\frac{1}{2}H_2O$ (oder $1H_2O$) krystallisirt aus heissem Wasser. Das Bleisalz, $C_3H_2PbO_5$, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln $Ag_2C_3H_2O_5$.

Tartronaminsäure, $C_3H_5NO_4$. Durch Zersetzung des dialursauren Natrons durch langes Kochen mit Wasser gewonnen. Man zersetzt die eingedampfte Lösung mit Schwefelsäure und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Wasser (10). Sie bildet in Wasser schwer lösliche Prismen. In Alkohol ist sie leicht löslich. Durch salpetrige Säure wird sie in CO_2 und Glycolsäure gespalten, ebenso wirkt kochende Barytlösung.

Das Baryumsalz, $Ba(C_3H_4NO_4)_2$, H_2O, bildet undeutliche Nadeln. Das Bleisalz, $Pb(C_3H_4NO_4)_2$, $\frac{1}{2}H_2O$, bildet in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Silbersalz, $AgC_3H_4NO_4$, bildet sehr schwer lösliche Prismen.

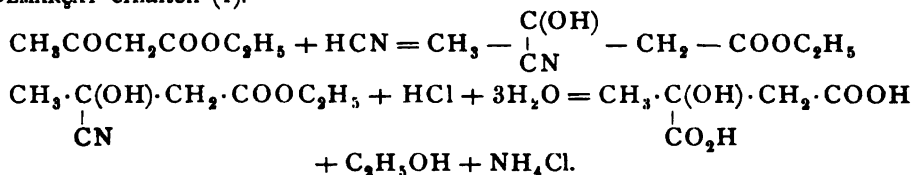
2. Aepfelsäure (s. d. Art.).

3. Oxybrenzweinsäure**), $C_5H_8O_5$. Sie wurde durch Erhitzen des Acet-

*) 1) DESSAIGNES, Ann. Chem. 89, pag. 339. 2) DRECHSEL, Zeitschr. 1865, pag. 69. 3) PETRIEFF, Ber. chem. Ges. 7, pag. 401, 8, pag. 730 u. 11, pag. 414. 4) CONRAD u. BISCHOFF, Ann. 209, pag. 218. 5) GRIMAUX, Bulletin soc. chim. 27, pag. 440. 6) SADTLER, Ber. chem. Ges. 8, pag. 1456. 7) CAMPANI u. BIZARRI, Ber. chem. Ges. 14, pag. 108. 8) GRUBER, Ber. chem. Ges. 12, pag. 514. 9) DEMOLE, Ber. chem. Ges. 10, pag. 1789.

**) 1) Comptes Rendus 82, pag. 1337. 2) MORRIS, Journ. chem. Soc. 37, pag. 6. 3) Journ. pr. Chem. 103, pag. 239. 4) MARKOWNIKOFF, Ann. 182, pag. 348. 5) DITTMAR, Journ. pr. Chem. (2), 5, pag. 338. 6) RIABININ, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 274. 7) M. SIMPSON, Ann. 133, pag. 74. 8) GUTHZEIT, Ann. 209, pag. 232. 9) WISLICENUS, Ann. 174, pag. 285. 10) KÖNIG, Ber. chem. Ges. 12, pag. 769. 11) SOROKIN, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 276.

essigesters mit absoluter Blausäure auf 100° und Behandlung mit Salzsäure von DEMARÇAY erhalten (1).



$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + HCN = CH_3 - \underset{CN}{\overset{C(OH)}{|}} - CH_2 - COOC_2H_5$$

$$\underset{\quad CN}{CH_3 \cdot C(OH)} \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + HCl + 3H_2O = \underset{\quad CO_2H}{CH_3 \cdot C(OH)} \cdot CH_2 \cdot COOH + C_2H_5OH + NH_4Cl.$$

Sie bildet feine Nadeln, die bei 108° schmelzen (2), ist sehr zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und Aether ungemein löslich. Beim Erhitzen auf 200° liefert sie hauptsächlich Citraconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3$, und Wasser.

Das Ba-Salz, $BaC_5H_6O_5$, H_2O, ist eine zerfliessliche Masse. Das Silbersalz, $Ag_2C_5H_6O_5$, krystallisirt aus Wasser in Tafeln.

4. α-Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5 = CO_2H \cdot CH(OH) - (CH_2)_2 \cdot COOH$. Wurde von RITTHAUSEN aus Glutaminsäure durch salpetrige Säure erhalten (3). Zweckmässig wird sie aus salzsaurer Glutaminsäure durch Kaliumnitrit und Ausschütteln mit Aether gewonnen (4).

Sie bildet bei 72° schmelzende Krystalle, die durch HJ zu normaler Brenzweinsäure reducirt werden (5).

Das Magnesiumsalz, $MgC_5H_6O_5$, $4H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Täfelchen. Das Calciumsalz, $CaC_5H_6O_5$, $\frac{1}{2}H_2O$, ist amorph, in Wasser leicht löslich. Das Zinksalz, $ZnC_5H_6O_5$, $3H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Warzen. Auch das Bleisalz, $PbC_5H_6O_5$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallinisch. Das Silbersalz, $Ag_2C_5H_6O_5$, ist ein amorpher Niederschlag.

5. β-Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5 = COOH - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - COOH$. α-Dichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, wird mit alkoholischem Cyankalium 24 Stunden auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali verseift (SIMPSON) (7). Bildet bei 135° schmelzende Krystalle. Kalkwasser erzeugt keine Fällung. Essigsaures Blei- und Quecksilberchlorid geben weisse Niederschläge, Kupfersalze einen bläulich weissen. Das Silbersalz $Ag_2C_5H_6O_5$ ist ein weisser amorpher, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Der Methyläther dieser Säure, $COOH \cdot CH_2 - CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist wahrscheinlich durch Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther gewonnen worden (6). Dieser bildet einen langsam erstarrenden Syrup.

Der Aethylester, $C_5H_6(C_2H_5)_2O_5$, siedet unter Zersetzung gegen 300°.

6. Aethyltartronsäure, $C_2H_5C(OH)(COOH)_2$ (8). Sie entsteht aus dem Aethylchlormalonsäureester durch Zersetzen mit Kali, Fällung mit Bleiacetat und Zersetzung des Niederschlags durch verdünnte Schwefelsäure. Die Säure wird mit Aether ausgezogen und bleibt nach Entfernung des letzteren als krystallinische bei 38° schmelzende Masse. Baryum-, Calcium und Zinksalz sind löslich, Blei-, Kupfer- und Silbersalz bilden schwer lösliche Niederschläge. Durch Erhitzen auf 180° geht die Säure in α-Oxybuttersäure über.

7. Paradipimalsäure, $C_6H_{10}O_5$. Entsteht beim Erhitzen des hydracrylsauren Natrium auf 250° neben acrylsaurem Natrium (9). Sie bildet einen Syrup, der durch HJ zu Paradipinsäure reducirt wird. Die Salze sind meist amorph.

8. Oxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_5$. Aus dem Additionsprodukt von HCN an Methylacetessigester durch Kochen mit HCl erhalten (10). Sie bildet eine krystallinische Masse.

9. Methyloxyglutarsäure, $C_6H_{10}O_5$. Durch Oxydation von Methyl-

diallylcarbinol mit Kaliumpermanganat erhalten (11). Syrup, der meist amorphe Salze bildet.

10. Isobutyltartronsäure, $C_7H_{12}O_5$. Das Kaliumsalz entsteht aus Chlorisobutylmalonsäureester durch Zersetzen mit Kali. Zur Abscheidung der Säure dient ein Verfahren ähnlich dem, wie es bei der Darstellung der Tartronsäure beschrieben wurde (12) (s. pag. 483).

Die Säure schmilzt bei 110—114°, sie bildet Krystallwarzen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Diaterebinsäure und Diaterpenylsäure s. Art. Terpene.

V. Zweibasisch-vieratomige Säuren.

Weinsäure, s. den Art.

VI. Dreibasisch-vieratomige Säuren.

1. Carboxytartronsäure*), $C_4H_4O_7 = C(OH)(COOH)_3$ Von BARTH beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in eine kalte ätherische Lösung von Protokatechusäure erhalten (1). Nach 2stündigem Stehen schüttelt man mit Wasser und neutralisirt die wässrige Lösung mit Soda, wo sich das Natriumsalz der Säure abscheidet (2). Aehnlich gelingt auch die Darstellung aus Brenzcatechin (1).

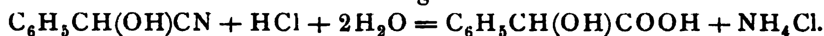
Das Natriumsalz, $Na_2C_4H_2O_7$, $2H_2O$, bildet ein in Wasser fast unlösliches Krystallpulver. Das Krystallwasser wird bei 80—90° abgegeben. Bei 100° zersetzt sich das Salz in CO_2 und tartronsaures Natron. Das Baryumsalz, $Ba_3(C_4HO_7)_2$, $3H_2O$, bildet einen voluminösen Niederschlag, der sein Wasser über 200° vollständig abgiebt.

2. Citronensäure, s. den Art.

B. Aromatische Alkoholsäuren.

I. Einbasisch-zweiatomige Säuren.

1. Mandelsäure**) (Phenylglycolsäure), $C_8H_8O_3 = C_6H_5CH(OH) \cdot CO_2H$. Sie wurde von WINKLER beim Eindampfen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure entdeckt (1) und von LIEBIG (2) analysirt. Die Blausäure addirt sich zunächst an den Benzaldehyd unter Bildung des Mandelsäurenitril, $C_6H_5COH + HCN = C_6H_5CH(OH) \cdot CN$, welches sich dann unter dem Einfluss der Salzsäure in Mandelsäure und Salmiak zerlegt.



$$C_6H_5CH(OH)CN + HCl + 2H_2O = C_6H_5CH(OH)COOH + NH_4Cl.$$

Die Reaction ist insofern von besonderer Bedeutung, als sie hier zum ersten Mal angewendet wurde, während man heute weiss, dass sie fast ausnahmslos auf alle Aldehyde und Ketone ausdehnbar ist.

Die Mandelsäure entsteht ferner aus Phenylamidoessigsäure durch salpetrige Säure (3), aus Benzoylameisensäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (4) und bei der Oxydation von Benzoylcarbinol mit Kupfervitriol in alkalischer Lösung (5).

Zur Darstellung der Mandelsäure schichtet man auf etwas mehr als 1 Molekül Cyankalium, das mit Wasser befeuchtet ist, 1 Molekül Bittermandelöl und lässt tropfenweise unter stetem Umrühren und guter Kühlung rauchende Salz-

*) 1) BARTH, Monatsh. I, pag. 869. 2) GRUBER, Ber. chem. Ges. 12, pag. 514.

**) 1) Ann. Chem. 18, pag. 310. 2) Ann. Chem. 18, pag. 319. 3) STÖCKENIUS, Ber. chem. Ges. 11, pag. 2002. 4) CLAISEN, Ber. chem. Ges. 10, pag. 847. 5) BREUER u. ZINCKE, Ber. chem. Ges. 13, pag. 636. 6) SPIEGEL, Ber. chem. Ges. 14, pag. 237. 7) Ann. Chem. 193, pag. 39. 8) R. MEYER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 1500. 9) HUNÄUS u. ZINCKE, Ber. chem. Ges. 10, pag. 1489. 10) CRUM BROWN, Jahresber. 1865, pag. 340. 11) GLASER u. RADZISZEWSKI, Ztschr. 4, pag. 340. 12) NAQUET u. LONGUININ, Bullet. soc. chim. 1866, pag. 254. 13) ZININ, Jahresber. 1868, pag. 627. 14) R. MEYER u. BONER, Ber. chem. Ges. 14, pag. 2392.

säure hinzufliessen. Das erhaltene Oel wird vom Salzbrei abgegossen und mit Salzsäure zerlegt (6). Oder man verfährt nach WALLACH (7).

Die Mandelsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Tafeln. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 117°, bei der Destillation zerlegt sie sich in Bittermandelöl. Durch Erhitzen mit Braunstein entsteht Benzoësäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (8) oder vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure (9) entsteht Benzoylameisensäure. Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird sie zu α-Toluylsäure reducirt (10), durch rauchende Bromwasserstoffsäure bei 120° wird sie in Phenylbromessigsäure übergeführt (11).

Das Baryumsalz, $Ba(C_8H_7O_3)_2$, krystallisirt in rhombischen Tafeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Silbersalz, $AgC_8H_7O_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Tafeln (13). In kaltem Wasser ist es kaum löslich. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Das Bleisalz ist krystallinisch und sehr schwer löslich.

Der Methylester, $C_8H_7(CH_3)O_3$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl (12). Er schmilzt bei 48° (5).

Der Aethylester ist ebenso dargestellt worden (12) und schmilzt bei 75°. Behandelt man ihn mit Acetylchlorid zunächst in der Kälte, dann während 24 Stunden bei 100° im zugeschmolzenen Rohr, zersetzt mit Alkohol den Ueberschuss von C_2H_3OCl und verdunstet dann im luftverdünnten Raum, so erhält man einen nach einigen Tagen krystallisirenden Syrup. Es ist der Acetylmandelsäureäthylester, $C_6H_5CH(OC_2H_3O)COOC_2H_5$. Derselbe schmilzt bei 74°. Er hat Honiggeruch und ist in Wasser unlöslich (12).

Die Methylmandelsäure, $CH_3(C_8H_7O_3)$, entsteht bei der Behandlung von Phenylchloressigsäuremethylester mit Natriummethylat (14). Sie bildet bei 71—72° schmelzende Tafeln. Die Salze krystallisiren gut. Der Methylester, $(CH_3)_2C_8H_6O_3$, siedet bei 246°.

Die Aethylmandelsäure, $C_2H_5(C_8H_7O_3)$, entsteht aus Phenylbromessigsäure und alkoholischem Kali. Sie ist ein Syrup, dessen Salze mit Ausnahme des Bleisalzes amorph sind. Das letztere ist in Wasser schwer löslich und wird beim Stehen krystallinisch (11).

Die Phenylmandelsäure, $C_8H_7(C_6H_5)O_3$, bildet sich aus Phenylchloressigsäuremethylester und Phenolkalium durch Verseifung des zunächst entstehenden Methylesters (14). Sie bildet feine Nadeln, die bei 108° schmelzen. Das Na-Salz krystallisirt, die meisten andern Salze sind schwer lösliche Niederschläge.

Mandelsäurechloralid, $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_6H_5CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH{\cdot}CCl_3$, bildet sich beim Erhitzen von Mandelsäure mit wasserfreiem Chloral. Es bildet grosse Krystalle, die bei 82° schmelzen und bei 305—310° unter Zersetzung sieden.

Das Amid der Mandelsäure, $C_8H_9NO_2 = C_6H_5CH(OH)CONH_2$, wurde von ZININ durch Erhitzen mit Wasser auf 180° einer Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ $(2C_7H_6O + HCN)$ erhalten, welche selbst bei der Behandlung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure in der Kälte entsteht. Das Amid bildet eine krystallinische bei 131° schmelzende Masse, die leicht in kochendem Wasser und Alkohol löslich ist. Durch Alkalien oder Baryt wird es beim Erwärmen leicht in mandelsaures Salz verwandelt.

2. Benzolorthoalkoholsäure*), $C_8H_8O_3 = C_6H_4(CH_2OH)COOH$. Von

*) 1) HESSERT, Ber. chem. Ges. 10, pag. 1446 u. Ber. chem. Ges. 11, pag. 238. 2) KOLBE u. WISCHIN, Zeitschr. 1866, pag. 315. 3) RAYMANN, Ber. chem. Ges. 10, pag. 1180. 4) GERICHTEN, Ber. chem. Ges. 13, pag. 419.

HESSERT beim Auflösen des Phtalids in kochender Natronlauge erhalten (1). Bildet ein bei 118° schmelzendes Pulver, das bei dieser Temperatur in das Anhydrid übergeht. Auch beim Kochen mit Wasser findet diese Umwandlung statt. Die Salze sind alle in Wasser löslich.

Phtalid, $C_8H_6O_2$, ist das Anhydrid dieser Säure s. Lactone.

3. p-Oxytoluylsäure, $C_8H_8O_3$. Beim Kochen von p-Bromtoluylsäure mit Barytwasser (5). Bildet kleine in Wasser lösliche Blättchen. Das Silbersalz, $C_8H_7AgO_3$, ist ein schwer löslicher Niederschlag.

4. Phenylmilchsäuren, s. Zimmtsäure.

5. Tropasäure*), $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH\langle{}^{CH_2(OH)}_{COOH}$. Sie wurde von LOSSEN (1) bei der Zerlegung des Atropins durch Salzsäure entdeckt. Synthetisch wurde sie zuerst von LADENBURG und RÜGHEIMER aus dem Acetophenon dargestellt (2).

Sie bildet sich auch bei der Zersetzung des Atropins durch Baryt (8) und ebenso aus Hyoscyamin (3) und Hyoscin (4), den neben Atropin in den Solanaeen vorkommenden Alkaloiden. Aus Atropasäure entsteht sie durch Anlagerung von unterchloriger Säure und Reduction der dabei gebildeten Chlortropasäure durch Zinkstaub in alkalischer Lösung (5), oder auch durch Erhitzen mit conc. Salzsäure und Behandlung der entstandenen Chlorhydratropasäure mit Sodalösung bei 120 bis 130° (6).

Zur Darstellung von Tropasäure werden 10 Th. Atropin mit 22 Th. Baryt in 132 Th. Wasser auf dem Wasserbad mehrere Tage bei 50—60° erwärmt. Sobald das Alkaloid verschwunden ist, leitet man CO_2 ein, filtrirt vom Baryumcarbonat, dampft etwas ein, säuert mit Salzsäure stark an, filtrirt von der abgeschiedenen Säure (Atropasäure) und schüttelt wiederholt mit Aether. Der Aetherrückstand wird aus Wasser umkrystallisirt.

Die Tropasäure bildet scheinbar rhombische (9) Prismen oder Tafeln, die in 49 Th. Wasser bei 14° und leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmilzt bei 117—118° und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Durch Barytwasser geht sie schon beim andauernden Kochen, noch leichter bei 120° in Atropasäure, $C_9H_8O_2$, über. Rauchende Salzsäure bei 120° verwandelt sie hauptsächlich in Isatropasäure. Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. Durch Phosphorsuperchlorid und nachherige Behandlung mit Wasser bildet sich Chlorhydratropasäure (7).

Das Ca-Salz, $Ca(C_9H_9O_3)_2$, $2H_2O$, bildet 4 seitige Tafeln. Das Krystallwasser entweicht theilweise beim Stehen an der Luft, vollständig bei 120°. — Das Ba-Salz krystallisirt gut. — Das Silbersalz, $AgC_9H_9O_3$, krystallisirt aus heissem Wasser (1).

Der Tropasäureäthylester, $C_9H_9(C_2H_5)O_3$, entsteht aus dem Silbersalz durch JC_2H_5. Er ist syrupös (7).

Die Chlortropasäure, $C_9H_9ClO_3 = C_6H_5 - CCl\langle{}^{CH_2OH}_{COOH}$, entsteht aus der Atropasäure durch Addition von unterchloriger Säure, indem man verdünnte

*) 1) Ann. Chem. 138, pag. 230. 2) Ber. chem. Ges. 13, pag. 2041. 3) LADENBURG, Ber. chem. Ges. 13, pag. 254. 4) LADENBURG, Ber. chem. Ges. 13, pag. 1551. 5) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 376. 6) SPIEGEL, Ber. chem. Ges. 14, pag. 235, KRAUT u. MERLING, Ber. chem. Ges. 14, pag. 330, RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges. 14, pag. 446. 7) LADENBURG, Ber. chem. Ges. 12, pag. 947. 8) KRAUT, Ann. Chem. 148, pag. 236. 9) FITTIG und WURSTER, Ann. Chem. 195, pag. 146.

Lösungen der letzteren zu fein gepulverter Atropasäure setzt. Die entstandene Säure wird mit Aether ausgeschüttelt.

Es ist eine in Wasser leicht lösliche bei 130° schmelzende Säure, die durch Reduction mit Zinkstaub und Eisen in alkalischer Lösung Tropasäure liefert (5).

4. Atrolactinsäure*), $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5C(OH)\begin{smallmatrix}CH_3\\ CO_2H\end{smallmatrix}$. Sie wurde von FITTIG und WURSTER (1) beim Kochen der Bromhydratropasäure mit verdünnter Sodalösung entdeckt. Sie entsteht auch bei der Oxydation der Hydratropasäure durch Kaliumpermanganat (2) und aus α-Amidohydratropasäure durch salpetrigsaures Natron (6).

Zur Darstellung kocht man Bromhydratropasäure 5 Minuten mit Sodalösung oder lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, säuert an und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aetherrückstand wird durch mehrfaches Abdampfen mit Wasser von Atropasäure befreit und aus Wasser umkrystallisirt.

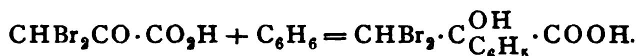
Die Atrolactinsäure bildet rhombische Tafeln (5) oder Spiesse. Sie ist in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser in jedem Verhältniss löslich. Nach dem Trocknen im Exsiccator enthält sie noch $\frac{1}{2}H_2O$, das sie bei 80—85° abgiebt. Wasserfrei schmilzt sie bei 93,5° (1). Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure geht sie in Atropasäure über (2), durch rauchende HBr entsteht Bromhydratropasäure (5).

Das Ca-Salz, $Ca(C_9H_9O_3)_2$, $8H_2O$, bildet Drusen oder krystallinische Krusten, es ist in siedendem Wasser leicht löslich, schwerer in kaltem. Das Ba-Salz, $Ba(C_9H_9O_3)_2$, $2H_2O$, verhält sich in seiner Löslichkeit ebenso und krystallisirt in Rosetten. Das Zn-Salz, $Zn(C_9H_9O_3)_2$, $2H_2O$, bildet Blättchen oder Nadeln und ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Aethylatrolactinsäure, $C_9H_9(C_2H_5)O_3$, bildet sich aus Dichloräthylbenzol durch alkohol. Cyankalium, wenn man das Produkt mit Barytwasser kocht, das Barytsalz wird mit Säure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird zur Reinigung nochmals in das Na-Salz verwandelt (3). Der Ester der Säure entsteht auch aus Bromhydratropasäure und Natriumäthylat und geht durch Kochen mit Baryt in das Baryumsalz der Säure über.

Die Aethylatrolactinsäure ist in Wasser leicht löslich, krystallinisch und schmilzt bei 61°. Durch HCl geht sie beim Kochen in Atropasäure über.

Dibromatrolactinsäure, $C_9H_8Br_2O_3$, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bibrombrenztraubensäure und Benzol in der Kälte:



$$CHBr_2CO \cdot CO_2H + C_6H_6 = CHBr_2 \cdot C\begin{smallmatrix}OH\\ C_6H_5\end{smallmatrix} \cdot COOH.$$

Sie bildet bei 167° schmelzende Nadeln, die durch Natriumamalgam Atrolactinsäure liefern und durch Kochen mit Wasser in Bromacetophenon zerfallen.

5. Oxypropylbenzoësäure**), $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_4\begin{smallmatrix}CO_2H\\ COH(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. Von R. MEYER bei der Oxydation von Cuminsäure mit alkalischer Chamäleonlösung erhalten (1). Sie bildet dünne bei 155° schmelzende Prismen, die in heissem Wasser ziemlich und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder

---

*) 1) Ann. Chem. 195, pag. 146. 2) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 376. 3) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges. 13, pag. 2041. 4) RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges. 14, pag. 446. 5) KAST, Ann. Chem. 206, pag. 25. 6) TIEMANN u. KÖHLER, Ber. chem. Ges. 14, pag. 1980. 7) BÖTTINGER, Ber. chem. Ges. 14, pag. 1236.

**) 1) R. MEYER, Ber. chem. Ges. 11, pag. 1283, 1791 u. 2172. 2) MICHAEL u. GABRIEL, Ber. chem. Ges. 12, pag 815. 3) RAAB, Ber. chem. Ges. 8, pag. 1148. PLÖSCHL, Ber. chem. Ges. 14, pag. 1316. 4) EHRLICH, Ann. Chem. 187, pag. 26.

Acetylchlorid entsteht Propenylbenzoësäure, $C_{10}H_{10}O_2$. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bildet sich Acetophenoncarbonsäure, $C_9H_8O_3$.

Das Ca-Salz, $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$, $5H_2O$, und das Ba-Salz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, $2H_2O$, sind leicht löslich. Blei und Kupfersalz sind amorphe Niederschläge. Das Silbersalz, $C_{10}H_{11}AgO_3$, $\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Tafeln.

6. Methylbenzylglycolsäure, $C_{10}H_{12}O_3$, wurde aus der Natriumdisulfitverbindung des Benzylmethylketons durch Erhitzen mit Cyankalium und verdünntem Alkohol und spätere Behandlung mit Salzsäure erhalten (2). Sie bildet bei 99° schmelzende Prismen.

7. Propylphenylglycolsäure, $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} C_3H_7 \\ CH(OH) \cdot CO_2H \end{matrix}$, aus Cuminaldehyd durch Blausäure und Salzsäure gewonnen (3). Kleine bei 158° schmelzende Nadeln. Das Ba-Salz, $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2$, $4H_2O$, bildet rhombische Tafeln. Das Bleisalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Pb$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz, $AgC_{11}H_{13}O_3$, krystallisirt in Nadeln (3).

8. Benzyl β-Oxybuttersäure, $C_{11}H_{14}O_3$, aus Benzylacetessigester und Natriumamalgam dargestellt. Sie bildet bei 152° schmelzende Nadeln (4).

II. Einbasisch-dreiatomige Säuren.

1. Phenylglycerinsäure*) (Stycerinsäure),



$$C_9H_{10}O_4 = C_6H_5CHOHCHOHCO_2H.$$

Sie wurde von Anschütz und Kinnicutt aus dem Dibromzimmtsäureester durch Behandlung mit benzoësaurem Silber und Zersetzung der so gewonnenen Dibenzoylverbindung durch alkoholisches Kali erhalten (1). Die Säure bildet eine krystallinische Masse, die sich schon bei 100° zu zersetzen beginnt, aber erst bei 117° schmilzt. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Die Salze scheinen meist amorph zu sein.

Der Dibenzoylmethylester, $C_6H_5(CHOC_7H_5O)_2COOCH_3$, aus Dibromzimmtsäuremethylester durch Silberbenzoat bei Gegenwart von Toluol erhalten, bildet monokline bei 113,5° schmelzende Krystalle.

Der Dibenzoyläthylester, ähnlich dargestellt, schmilzt bei 109°.

o-Amidophenylglycerinsäure, $C_9H_{11}NO_4 = C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ (CHOH)_2CO_2H \end{matrix}$, entsteht neben Carbostyryl aus o-Nitrozimmtsäure durch Zinn und Salzsäure (2). Gelbe bei 218° schmelzende Nadeln, deren Lösungen grüne Fluorescenz zeigen. Beim Schmelzen mit Kali giebt sie Salicylsäure.

2. Atroglycerinsäure, $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot COH \begin{matrix} \diagup CH_2(OH) \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$. Sie entsteht aus Dibromhydratropasäure durch Behandlung mit überschüssigem Alkali (3). Sie bildet bei 146° schmelzende kleine Warzen, die in kaltem Wasser ziemlich löslich sind. Das Ca-Salz, $(C_9H_9O_4)_2Ca$, bildet Drusen. Das Ba-Salz, $(C_9H_9O_4)_2Ba$, Blättchen.

III. Zweibasisch-dreiatomige Säuren.

1. Meconinsäure**), $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ CH_2OH \\ CO_2H \end{matrix}$. Man kennt nur die Salze, da die freie Säure sofort in Wasser und ihr Anhydrid das Meconin (s. Lactone) zerfällt (1). Das Baryumsalz entsteht aus Meconin und Barytwasser. Es bildet feine seidenglänzende Nadeln (2). Das Kupfer- und Silbersalz bilden amorphe Niederschläge.

---

*) 1) Ber. chem. Ges. 11, pag. 1219 u. 12, pag. 537. 2) Morgan, Jahresber. 1877, pag. 788. 3) Fittig u. Kast, Ann. Chem. 206, pag. 30.

**) 1) Hessert, Ber. chem. Ges. 11, pag. 240. 2) Prinz, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 373. 4) Conrad, Ann. Chem. 209, pag. 245. 4) Michael u. Gabriel, Ber. chem. Ges. 10, pag. 1558 u. 2200.

2. Benzyltartronsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, entsteht aus Benzylchlormalonsäureester durch Kali oder Baryt (3). Sie bildet Prismen, die bei 143° schmelzen und dabei in CO_2 und Phenylmilchsäure zerfallen. Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser schwer löslich.

3. o-Benzhydrylessigcarbonsäure, $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_4{}^{CO_2H}_{CH(OH)CH_2COOH}$. Das Anhydrid dieser Säure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalylessigsäure, $C_{10}H_6O_4$ (4). Aus dem Anhydrid bilden sich die Salze der Säure durch Behandlung mit Alkalien oder Baryt, während die freie Säure nicht zu existiren scheint. Das Ba-Salz, $BaC_{10}H_8O_5$, $2H_2O$, ist in Wasser ungemein löslich und wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt. Das Silbersalz, $Ag_2C_{10}H_8O_5$, ist ein amorpher Niederschlag.

Das Anhydrid ist bei Lactonsäuren beschrieben.

LADENBURG.

Allylverbindungen.*) Allylalkohol, $C_3H_5OH = CH_2:CH \cdot CH_2OH$, findet sich im rohen Holzgeist (6). Er wurde zuerst von CAHOURS und HOFMANN (1) aus Jodallyl dargestellt und entsteht ausserdem bei der Behandlung von Acroleïn (2), $CH_2CH \cdot COH$, mit Zink und Salzsäure (neben anderen Produkten), bei der Einwirkung von Natrium (4) resp. Natriumamalgam (3) auf Dichlorhydrin, $C_3H_5Cl_2OH$, und bei der Destillation von Glycerin (5) mit Oxalsäure. Letztere Methode, welche von TOLLENS aufgefunden wurde und nach welcher der Alkohol im Grossen gewonnen wird, beruht auf der Zersetzung des zuerst gebildeten ameisensauren Glycerins, welches beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol zerfällt



$$C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\OCOH\end{cases} = C_3H_5OH + H_2O + CO_2.$$

Zur Darstellung (5) erhitzt man ein Gemisch von 1 Th. krystallisirter Oxalsäure und 4 Th. Glycerin, welchem $\frac{1}{100}$ der angewandten Oxalsäure an Chlorammonium zugesetzt ist, zuerst lang-

*) 1) Ann. 102, pag. 285. 2) LINNEMANN, Ann. Suppl. 3, pag. 257—63; CLAUS, Ber. 3, pag. 407. 3) LOVRENCO, Ann. chim. (3) 67, pag. 323. 4) HÜBNER u. MÜLLER, Ann. 159, pag. 173. 5) TOLLENS u. HENNIGER, Ann. 156, pag. 134. 6) GRODZKI u. KRÄMER, Ber. 7, pag. 1492. 7) TOLLENS u. RINNE, Ann. 159, pag. 110. 8) KEKULÉ u. RINNE, Ber. 6, pag. 386. 9) TOLLENS, Ann. 159, pag. 92. 10) HENRY, Ber. 5, pag. 453—55. 11) BERTHELOT u. DE LUCA, Ann. 100, pag. 359—64. 12) BRÜHL, Ann. 200, pag. 178—79. 13) HENRY, Ber. 5, pag. 352. 14) COUNCLER, J. pr. (2) 18, pag. 376. 15) HENRY, Ber. 5, pag. 188—89. 16) FRIEDEL u. SILVA, J. 1872, pag. 323—24. 17) MARTINOFF, Ber. 8, pag. 1318. 18) HÜBNER u. LELLMANN, Ber. 13, pag. 461. 19) LIEBERMANN, Ann. 135, pag. 285—86. 20) TOLLENS, Ann. 156, pag. 154. 21) OPPENHEIM, Ann. Suppl. 6, pag. 353. 22) Ders., Ann. 140, pag. 204. 23) GROSSHEINTZ, Bull. 30, pag. 98. 24) TOLLENS u. HENNIGER, Ann. 156, pag. 156. 25) BERTHELOT u. DE LUCA, Ann. 92, pag. 306. 26) KANONNIKOFF u. M SAYTZEFF, Ann. 185, pag. 191. 27) WAGNER, Ber. 9, pag. 1810. 28) NIEDERIST, Ann. 196, pag. 350. 29) HOFMANN, Ann., Suppl. 1, pag. 52. 30) WURTZ, Ann. 127, pag. 55. 31) TOLLENS u. WAGNER, Ber. 6, pag. 588. 32) LINNEMANN, Ann. 140, pag. 180. 33) OPPENHEIM, Ber. 4, pag. 670—72. 34) SOKOKIN, Ber. 12, pag. 2096. 35) JEKYLL, Zeitschr. 1871, pag. 36. 36) HENRY, J. pr. Chem. (2) 8, pag. 57. 37) WERTHEIM, Ann. 51, pag. 289; 55, pag. 297. 38) HOFMANN u. CAHOURS, Ann. 102, pag. 291—92. 39) PLESS, Ann. 58, pag. 36. 40) TOLLENS, Ann. 156, pag. 158. 41) CAHOURS, Ztschr. 1865, pag. 438. 42) LUDWIG, Ann. 139, pag. 121. 43) LÖWIG u. SCHOLZ, J. pr. 79, pag. 441. 44) BRACKEBUSCH, Ber. 7, pag. 226. 45) OESER, Ann. 134, pag. 7. 46) HOFMANN, Ber. 1, pag. 182. 47) PINNER, Ber. 12, pag. 2054. 48) GROSSHEINTZ, Bull. 31, pag. 391. 49) CAHOURS u. HOFMANN, Ann. 102, pag. 305. 50) ENGLER, Ann. 142, pag. 81. 51) PFEFFER u. FITTIG, Ann. 135, pag. 363. 52) SIMPSON, Ann. 109, pag. 362. 53) REBOUL, Ann., Suppl. 1, pag. 232. 54) BAEYER, Ann. 155, pag. 290. 55) RINNE, Ann. 188, pag. 261. 56) KOENIGS, Ber. 12. pag. 2344. 57) ZININ, Ann. 96, pag. 363. 58) LADENBURG, Ber. chem. Ges. 14, pag. 1879. 59) HENRY, Compt. rend. 95, pag. 849. 60) ROMBURGH, Bull. soc. chim. 36, pag. 549. 61) HENRY, Ber. chem. Ges. 14, pag. 404.

sam bis 220° dann bis 260° und fängt das zwischen 195° und 260° übergehende für sich auf. Der Allylalkohol wird aus diesem Destillat mit kohlensaurem Natron abgeschieden, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts festen Aetzkalis zur Zerstörung des vorhandenen Acroleïns versetzt, mit Aetzbaryt entwässert, und nochmals, am besten in einer Kohlensäureatmosphäre, destillirt.

Er ist eine stechend riechende, bei 96° siedende Flüssigkeit, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Spec. Gew. = 0,871 bei 0°. Durch Chromsäure (7) wird er zu Acroleïn, Ameisensäure und Kohlensäure, durch Salpetersäure (8) zu Ameisensäure und Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Kali (9) entsteht neben andern Produkten Propylalkohol. Der Allylalkohol nimmt 2 Atome Chlor, Brom, Jod und Cyan auf und bildet damit Substitutionsprodukte des Propylalkohols. Auch Chlorjod vereinigt sich direkt mit demselben. Durch unterchlorige Säure wird er in ein Chlorhydrin des Glycerins, $C_3H_5Cl(OH)_2$, übergeführt.

Aether des Allylalkohols. Allyläther (1, 11), $(C_3H_5)_2O$, durch Einwirkung von Jodallyl auf Kaliumallylat gewonnen, ist eine bei 82° siedende, rettigartig riechende Flüssigkeit.

Allylmethyläther (10), $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, siedet bei 46°, der Aethyläther (1, 12), $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, bei 66—67° (bei 742,9 Millim.), der Amyläther, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, bei 120°. Salpetersäureallyläther (13), $C_3H_5ONO_2$, aus Bromallyl und salpetersaurem Silber dargestellt, siedet bei 106°. Spec. Gew. = 1,09 (bei 10°). Allylschwefelsäure (1) ist nicht frei, aber als krystallisirendes Barytsalz bekannt. Borsäureallyläther (14), $BoO_3(C_3H_5)_3$, entsteht durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Allylalkohol auf 130°. Stechend riechende Flüssigkeit, welche zwischen 168 und 175°. siedet.

Substitutionsprodukte des Allylalkohols. α-Chlorallylalkohol, $CH_2:CCl\cdot CH_2OH$, entsteht aus α-Dichlorglycid, $C_3H_4Cl_2$, durch Erwärmen mit verd. Lösung von Kaliumcarbonat, siedet bei 136° (59). Der Aethyläther, $C_3H_4ClOC_2H_5$, entsteht aus α-Epidichlorhydrin (16) oder aus Dichlorallyläthyläther (15) mit Kali. Siedep. 120°. Der Acetylester aus Dichlorglycid (10) $C_3H_4Cl_2$ und essigsaurem Kali dargestellt, siedet bei 145°.

β-Chlorallylalkohol, $CHCl:CH\cdot CH_2OH$, entsteht aus β-Chlorallylchlorid und Kali beim Erwärmen auf 100° (60). Er siedet bei 153°. Der Essigsäureäther (17) aus Dichlorpropylen mit Kaliumacetat gewonnen, siedet bei 156—159°. Der Aethyläther (16) aus demselben Dichlorpropylen mit alkoholischem Kali dargestellt, siedet bei 120—125°.

α-Bromallylalkohol, $CH_2:CBr\cdot CH_2OH$, bildet sich aus α-Epidibromhydrin beim Erhitzen mit Wasser auf 130° (61). Er siedet bei 155°. Der Methyläther (10) aus Dibromallylmethyläther und festem Natron neben Methylpropyläther entstehend, siedet bei 115—116°. Der analog dargestellte Aethyläther (15) siedet bei 130—135°.

β-Bromallylalkohol (10), $CHBr:CH\cdot CH_2OH$, entsteht aus seinem Essigsäureäther mit festem Natron. Siedepunkt 155°. Spec. Gew. = 1,6 bei 15°. Das Acetat (10), eine bei 163—164° siedende Flüssigkeit, wird aus Dibromglycid, $C_3H_4Br_2$, und essigsaurem Kali dargestellt. Der Salpetersäureäther (10), sowie der Aethyläther (10) sind ebenfalls Flüssigkeiten.

Jodallylalkohol (18), C_3H_4JOH, ist durch Erwärmen von Allylalkoholjodid mit Sodalösung dargestellt und bildet bei 100° schmelzende Nadeln. Mehrere Atome Jod, sowie Brom und Jod enthaltende Allyläther sind aus dem Propargyläther (19) dargestellt worden.

Allylchlorid, C_3H_5Cl, wird am besten durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor (20) auf Allylalkohol oder durch Erhitzen desselben mit Salzsäure im geschlossenen Rohr dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von Quecksilberchlorid (21) auf Allyljodid, sowie durch Erhitzen von Oxalsäureallyläther (21, 22) mit Alkohol und Chlorcalcium auf 100°. Farbloses, stechend riechendes Oel, welches bei 44,5—44,7° (744 Millim.) (12) siedet. Spec. Gew. = 0,955.

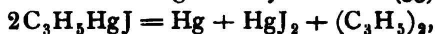
Allylchlorid vereinigt sich mit Salzsäure zu Propylchlorid, mit Bromwasserstoff zu Propylenbromchlorid, (2 Isomere) mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid, mit Brom zu Chlorallylbromid, $C_3H_5ClBr_2$ Durch unterchlorige, resp. unterbromige Säure entsteht Dichlorhydrin, resp. Chlorbromhydrin.

Allylbromid, C_3H_5Br, wird am besten durch Behandlung von Allylalkohol mit Dreifach-Bromphosphor gewonnen. Es entsteht auch durch Einwirkung von Allylalkohol (23) auf ein Gemisch von Bromkalium und verdünnter Schwefelsäure. Stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 70—71° siedet (753,3 Millim.). Spec. Gew. = 1,46 bei 0°, 1,436 bei 15°. Es verhält sich dem Chlorid durchaus analog.

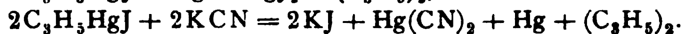
Allyljodid, C_3H_5J, entsteht durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Allylalkohol (24) oder auf Glycerin (25). Zur Darstellung (24) wird ein Gemenge von 160 Thln. Allylalkohol, 250 Thln. Jod und 20 Thln. amorphen Phosphors nach 24stündigem Stehen, bis zur Hälfte abdestillirt, darauf Wasser zugefügt, erhitzt, so lange noch Oeltropfen übergehen, und das Produkt durch Destillation gereinigt.

Oder man bringt 1000 Grm. gepulvertes Jod (26, 27) mit 1500 Grm. stark concentrirtem Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch Kohlensäure, setzt allmählich 300 Grm. Phosphor, anfangs in kleinen, später in grösseren Stücken zu, beendet die Reaction, wenn nöthig, durch Erwärmen und destillirt im Kohlensäure-Strom ab. Das durch Isopropyljodid verunreinigte Produkt wird durch Schütteln mit Quecksilber und Alkohol in Quecksilberallyljodid (2) umgewandelt und dieses durch Destillation mit 1. Mol. Jod zerlegt. Das Jodid ist eine lauchartig und stechend riechende Flüssigkeit, welche zwischen 100 und 102° siedet. Spec. Gew. = 1,839 bei 14°. Beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure wird es in Isopropyljodür umgewandelt, mit Brom entsteht Tribromhydrin, mit Chlorjod Dichlorjodhydrin. Durch nascirenden Wasserstoff, am besten aus Zink und Salzsäure, wird Propylen erzeugt. Bei längerem Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Allylalkohol (28) und Jodwasserstoff. Mit Triäthylphosphin entsteht in Nadeln krystallisirendes Triäthylallylphosphoniumjodür (29), $(C_2H_5)_3C_3H_5P\cdot J$.

Diallyl, $C_3H_5\cdot C_3H_5$, entsteht 1. durch Einwirkung von Natrium (11), Zinnnatrium (30) oder Zink auf Jodallyl und von Natrium (31) auf Bromallyl, 2. durch trockene Destillation von Quecksilberjodid (32) oder durch Destillation desselben mit einer Lösung von Cyankalium (33).



$$2C_3H_5HgJ = Hg + HgJ_2 + (C_3H_5)_2,$$



$$2C_3H_5HgJ + 2KCN = 2KJ + Hg(CN)_2 + Hg + (C_3H_5)_2.$$

Es ist eine farblose, rettigartig riechende Flüssigkeit, welche zwischen 58 und 59° siedet. Spec. Gew. = 0,681—0,688 bei 17°. Diallyl verbindet sich mit 2 oder 4 Atomen der Halogene, sowie mit 1 oder 2 Mol. der Halogenwasserstoffe zu Additionsprodukten. Durch Oxydation (34) mit Chromsäure entstehen als Hauptprodukte Kohlensäure und Essigsäure, durch übermangansaures Kali wird wesentlich Bernsteinsäure gebildet. Wird concentrirte Schwefelsäure (35) zu einem Gemisch von Diallyl und Petroleumäther allmählich hinzugefügt, so entsteht neben polymerem Diallyl bei 93° siedendes Hexylenoxyd, $C_6H_{12}O$. Ein Substitutionsprodukt des Diallyls ist das bei 210° siedende Dibromallyl (36), $C_3H_4Br\cdot C_3H_4Br$, welches durch Einwirkung von Kali auf Diallyltetrabromid gebildet wird.

Allylsulfhydrat (38), C_3H_5SH, durch Einwirkung von alkoholischem Sulfhydrat auf Jodallyl dargestellt, bildet eine bei 90° siedende, dem Knoblauch ähnlich riechende Flüssigkeit.

Allylsulfid (Knoblauchöl), $(C_3H_5)_2S$, ist der Hauptbestandtheil (37) des aus

Knoblauch dargestellten Oeles; es findet sich ausserdem im Asa foetidaöl und in den Oelen, welche aus verschiedenen Alliumarten durch Destillation mit Wasser gewonnen werden. Das Allylsulfid scheint in den Pflanzen nicht fertig gebildet vorzukommen, sondern in Folge eines Gährungsprocesses zu entstehen. Zur Darstellung wird Senföl (37) mit festem Schwefelkalium auf 100° erhitzt, oder Jod- resp. Bromallyl durch alkoholisches Schwefelkalium zersetzt. Auch aus rohem Knoblauchöl kann es mittelst eines complicirten Reinigungsprocesses gewonnen werden. Durchdringend nach Knoblauch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, welches bei 140° siedet. Allylsulfid verbindet sich mit Metallsalzen (37, 39, 41, 42) zu eigenthümlichen, theilweise krystallisirenden Verbindungen. Mit Brom (40) entsteht ebenfalls ein schön krystallisirendes Produkt. Mit Jodmethyl entsteht wahrscheinlich Triallylsulfinjodid (41). Als Allyltrisulfid (43) ist ein durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff und Jodäthyl entstehendes, nach Knoblauch riechendes Oel beschrieben worden.

Allylamin, $C_3H_5NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Kali auf Cyansäureallyläther (1), von Ammoniak auf Allyljodid (1), durch Reduction von Nitropropylen, $C_3H_5NO_2$ (44), und durch Behandlung von Schwefelcyanallyl mit Zink und Salzsäure (45) oder mit conc. Schwefelsäure (46). Letztere Methode eignet sich am besten zur Darstellung. Dünnflüssiges, penetrant ammoniakalisch riechendes Oel, welches bei 58° siedet. Spec. Gew. bei 15° = 0,864. Starke Base. Vereinigt sich mit Brom und Chlorjod zu substituirten Propylaminen.

Diallylamin entsteht aus Allylamin und Bromallyl. Der Siedepunkt liegt bei etwa 111° (58).

Triallylamin, $(C_3H_5)_3N$, entsteht durch Behandlung von Chlorallyl mit alkoholischem Cyankalium (47) es wird jedoch am besten durch Destillation von Tetrallylammoniumbromid (48) mit einem grossen Ueberschuss von frisch geschmolzenem Aetzkali dargestellt. Bei 150—151° siedende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, und einen unangenehmen Geruch besitzt.

Tetrallylammoniumoxydhydrat (49), durch Behandlung des Jodürs mit Silberoxyd, jedoch nicht rein dargestellt, bildet eine kaustische Flüssigkeit, welche bei der Destillation Triallylamin liefert. Tetrallylammoniumbromid (48), $(C_3H_5)_4NBr$, durch Einleiten von Ammoniak in Bromallyl gewonnen, bildet kleine Krystalle. Das Jodür auf analogem Wege aus Jodallyl dargestellt, ist ebenfalls krystallinisch.

Dimonochlorallylamin (50), $(C_3H_4Cl)_2NH$. Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von 1 Vol. Trichlorhydrin mit 7 Vol. gesättigten alkoholischen Ammoniaks auf 130—140°, und liefert beim Destilliren mit Aetzkali die freie Base. Schweres in Wasser unlösliches Oel, welches zwischen 185° und 195° unter Zersetzung siedet. Die Salze sind mit Ausnahme des salzsauren Platindoppelsalzes zerfliesslich.

Didichlorallylamin (51), $(C_3H_3Cl_2)_2NH$, wird durch Zersetzen seines salzsauren Salzes, welches beim Erhitzen von Tetrachlorglycid, $C_3H_4Cl_4$, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht, mittelst Aetzkalis dargestellt. Farbloses Oel, welches bei ca. 100° unter Zersetzung siedet. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Das salzsaure und das in Wasser schwer lösliche oxalsaure Salz sind krystallinisch.

Dimonobromallylamin, $(C_3H_4Br)_2NH_2$, wird aus Tribromhydrin (52) oder Epibromhydrin (53) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Nicht unzersetzt siedendes Oel, welches beim anhaltenden Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 250° in Pikolin (54) übergeht. Schwache Base.

Aethylallylamin (55), $C_2H_5 \cdot C_3H_5NH$. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht neben demjenigen des Diäthylallylamin, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Allylamin. Bei 84°

siedendes Oel, welches bei 400—500° über Bleiglätte (56) geleitet, Pyrrol und etwas Pyridin liefert. Diäthylallylamin (55), $(C_2H_5)_2C_3H_5N$, ist eine bei 100—103° siedende Flüssigkeit, welche sich bei 18° in 10 Vol. Wasser löst.

Quecksilberallyljodür, $Hg\begin{cases}J\\C_3H_5\end{cases}$, entsteht durch Zusammenschütteln von Quecksilber mit Jodallyl (57), welches zweckmässig mit 1 Vol. Alkohol (33) verdünnt wird. Es krystallisirt in weissen Schuppen, welche auch bei Lichtabschluss leicht gelb werden. Es schmilzt bei 135° und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und warmem Schwefelkohlenstoff. Mit Jod entsteht Jodallyl (2). Durch Einwirkung von Zinkäthyl wird Diallyl, Quecksilberäthyl, Jodzink und Quecksilber gebildet.



$$2C_3H_5HgJ + Zn(C_2H_5)_2 = (C_3H_5)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2 + Hg.$$

Durch Silbersalze wird das Jod eliminirt. Mit Silberoxyd entsteht eine syrupartige, stark alkalische Masse.

A. WEDDIGE.

Aluminium*) (1) Al. Atomgewicht (2) = 27,032. Vierwerthiges Element, welches in anorganischen Verbindungen nur als Doppelatom vorkommt und dann sechswerthig erscheint.

---

*) 1) Aeltere Literatur, GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie, 6. Aufl. Bd. II., pag. 607. 2) MALLET, R. Soc. Proc. 30, pag. 329, 574. TERREIL, Bull. soc. chim. 31, pag. 153. 3) WOEHLER, POGG. 11, pag 146. 4) Ann. 53, pag. 422. 5) DEVILLE, J. pr. Chem. 61, pag. 386—462, pag. 83—163, pag. 113—164, pag. 219. 6) BUNSEN, POGG. 92, pag. 648. 7) ROSE, POGG. 96, pag. 152. 8) WOEHLER, Ann. 99, pag. 255 9) BASSET, Jahresber. 1869, pag. 753. DULLO, Jahresber. 1866, pag. 841. WEDDING, WAGN. Jahresber. 1865, pag 17. 10) WAGN., Jahresber. 1858, pag. 1. 11) PETITJEAN, Jahresber. 1858, pag. 136. 12) CORBETTI-WAGN., Jahresber. 1858, pag. 2. 13) A. W. HOFMANN, Ber. üb. d. Entwicklung d. chem. Industrie 1875, pag. 657. 14) v. BURG., Jahresber. 1858, pag. 136. 15) BUFF, Ann. 102, pag. 273—76. 16) HIRZEL, Jahresb. 1858, pag. 137. 17) POGGENDORFF, POGG. 97, pag. 643. MATTHIESEN, POGG. 103, pag. 428. 18) POGG. 104, pag. 1. 19) Jahresb. 1855, pag. 22. 20) POGG. Beibl. 4, pag. 64. 21) WOEHLER, Ann. 204, pag. 118. 22) BUFF, Ann. 110, pag. 257. 23) WERTHER, Jahresb. 1860, pag. 129. 24) DEVILLE, Jahresb. 1857, pag. 152. 25) MALLET, Jahresber. 1876, pag. 238. 26) TISSIER, c. r. 43, pag. 1187. 27) WINKLER, DINGL. Journ. 208, pag. 206. BIEDERMANN in dem No. 13 angeführten Ber. pag. 608. 28) SENORMANT, Jahresber. 1851, pag. 320. TICHBORNE, Bull. soc. chim. (2) 17, pag. 26. 29) WOEHLER, Ann. 53, pag. 422. 30) BRUNNER, POGG. 98, pag. 488. 31) ROSE, POGG. 74, pag. 429. 32) GAUDIN, c. r. 49, pag. 1342. 33) DEVILLE u. CARON, Ann. chim. et phys. (4) 5, pag. 104. 34) HAUTFEUILLE ibid. (4) 4, pag. 153. 35) GAUDIN, Ann. 103, pag. 92. 36) FREMY u. FEIL, c. r. 85, pag. 1029. 37) DEBRAY, Ann. 120, pag. 184. 38) DAUBRÉE, Jahresber. 1858, pag. 8. 39) PARKINSON, Jahresb. 1867, pag. 194. 40) MITSCHERLICH, J. pr. Ch. 83, pag. 468. 41) WOEHLER, Ann. 113, pag. 249. 42) COSSA, Zeitschr. Chem. 1870. pag. 443. 43) WELTZIEN, Ann. 138, pag. 120. 44) v. BONSDORFF, POGG. 27, pag. 275—279. 45) BEQUEREL, Jahresber. 1868, pag. 87—90, 1874, pag. 132. 46) KRÄMER, Jahresber. 1854, pag. 335. WITTSTEIN u. THIELAU, ib. 1855, pag. 353. 47) PÉAN DE ST. GILLES, Jahresber. 1855, pag. 404. 48) LÖWE, Zeitschr. d. Chem. 3, pag. 247. 49) GRAHAM, Ann. 121, pag. 41. 50) CRUM, Ann. 89, pag. 156. Jahresber. 1853, pag. 347—48. 51) WOEHLER, Ann. 116, pag. 256. 52) WEBER, POGG. 112, pag. 619. 53) DEVILLE, Ann. chim. et phys. (3) 43, pag. 23. 54) CURIE, Chem. Centralbl. 1874, pag. 275. 55) FLARITZKY, B. B. 1873, pag. 195. 56) ROSE, POGG. 74, pag. 569. 57) TROOST u. HAUTFEUILLE, c. r. 75, pag. 1710, 1819. 58) DEVILLE, WAGN., Jahresber. 1856, pag. 2. 59) WEBER, POGG. 103, pag. 269, 104, 421. 60) LIEBIG, Ann. 17, pag. 43. 61) DEVILLE u. TROOST, Ann. 105, pag. 213. 62) KUHNHEIM, Jahresber. 1861, pag. 149. 63) BERTHELOT, c. r. 86, pag. 787. 64) BUFF, Ann. 110, pag. 257. 65) DAUBRÉE, J. c. r. 39, pag. 135. 66) Jahresber. 1870, pag. 1174, 1871, pag. 1068. 67) WEBER, POGG. 104, pag. 221—227. 68) ROSE, POGG. 24, pag. 295—98. 69) WEBER, POGG. 107, pag. 375. 70) CASSELMANN, Ann. 98, pag. 220. 71) WEBER, POGG. 118, pag. 471. 72) Ders., POGG. 103, pag. 259—64. 73) WEBER, POGG. 101, pag. 465. 74) GUSTAVSON, Ann. 172, pag. 173. 75) TROOST u. HAUTFEUILLE, c. r. 75, pag. 1819. 76) DEVILLE, Jahresber. 1856, pag. 341.

Die am längsten bekannte Aluminiumverbindung ist der Alaun, welchen die Alchymisten als die Verbindung von Schwefelsäure mit einer Erde betrachteten. Die eigenthümliche Natur dieser Erde wurde 1754 von MARGRAFF erkannt.

Aluminium kommt nicht frei in der Natur vor; sein Oxyd und Oxydhydrat sind jedoch sehr verbreitet. Das Oxyd bildet in Verbindung mit Kieselsäure, einen Bestandtheil vieler Mineralien, so hauptsächlich der Feldspath- und Glimmer-Arten, welche wiederum einen Hauptbestandtheil der Urgebirge unserer Erdkruste ausmachen.

Darstellung. Das Metall wurde zuerst 1827 (3) von WOEHLER durch Einwirkung von Kalium auf Aluminiumchlorid als Pulver und 1845 (4) nach einer vervollkommneten Methode in Form von kleinen Kügelchen abgeschieden. H. ST. CLAIRE DEVILLE (5) ersetzte 1854 das Kalium durch Natrium, und das Chlorid durch Aluminiumchlorid-Chlornatrium während fast gleichzeitig BUNSEN (6) die Gewinnung des Metalles aus geschmolzenem Chloraluminium-Chlornatrium mit Hülfe des galvanischen Stromes kennen lehrte. ROSE (7) benutzte zuerst den Kryolith, $Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl$, zur Darstellung des Metalls, indem er denselben (5 Thle.) mit Chlorkalium (5 Thle) und Natrium (2 Thle.) in einem Tiegel zusammenschmolz. Nach WOEHLER (8) kann hierbei das Chlorkalium, durch Chlornatrium-Chlorkalium ersetzt werden. Nach BASSET (9) wird Chloraluminium-Natrium durch Zink reducirt, wobei eine Zinkaluminium-Legirung entsteht, aus welcher ersteres durch Erhitzen zur Weissgluth entfernt wird. Von sonstigen Vorschlägen zur Gewinnung des Aluminiums seien noch erwähnt: Reduction des Chlorids (10) durch Cyankalium, Zersetzung von glühendem Schwefelaluminium durch Eisen (11) oder durch Kohlenwasserstoffe (11), oder Glühen der Schwefelverbindung (12) mit Thonerde resp. wasserfreier schwefelsaurer Thonerde, wobei unter Entwicklung von schwefeliger Säure Aluminium reducirt wird.

77) Ders. ib. 1859, pag. 145. 78) DEVILLE u. TROOST, Ann. chim. phys. (3) 58, pag. 257. 79) FRIEDEL, Bull. soc. chim. 21, pag. 241. 80) COSSA u. PECILE, B. B. 10, pag. 1099. 81) REICHEL, J. pr. Chem. (2) 12, pag. 55. 82) FREMY, Ann. chim. et phys. (3) 38, pag. 322. 83) VINCENT, Jahresber. 1857, pag. 154. 84) STEIN, J. pr. ch. (2) 3, pag. 43. 85) DEVILLE, J. pr. ch. 71, pag. 293. 86) MALLET, Ann. 186, pag. 155. 87) BRIEGLEB u. GEUTHER, Ann. 123, pag. 238. 88) WOEHLER u. DEVILLE, Ann. 101, pag. 113 u. 347. 89) WOEHLER. Ann. 141, pag. 268. 90) HAMPE, Ann. 183, pag. 75. 91) Ders., Ann. 183, pag. 90. 92) MARGUERITE, c. r. 90, pag. 1354. 93) ZIRKEL, Elemente d. Mineralogie 1881, pag. 445—446. 94) Ders., pag. 428. 95) DEBRAY, Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 9. 96) LÖWE, J. pr. chem. 79, pag. 428. 97) MAUS, POGG. 11, pag. 86. 98) RAMMELSBERG, POGG. 43, pag. 83. 99) BLEY, J. pr. chem. 39, pag. 1. 100) GOUGGINSBERG, Ann. 45, pag. 132. 101) NILSON, STÄDELER, Jahresb. 3, pag. 16. 102) v. HAUER, Jahresb. 1854, pag. 335. 103) METZGER, Jahresber. 1856, pag. 876. 104) Zeitschr. f. analyt Chem. 4, pag. 355. SCHUMANN, Ann. 187, pag. 305. 105) ROSE, Jahresber. 1847—48, pag. 372. 106) TRESCOTT, chem. Centralbl. 1878, pag. 3. 107) POST, Grundriss der chem. Technologie 431 u. folg. S. 108) PARKMANN, Jahresber. 1862, pag. 50. 109) LANGLOIS, Ann. 100, pag. 374. 111) URBAIN u. REBOUL, c. r. 88, pag. 1133. 112) BARTH, Ann. 202, pag. 372. 112) SALM-HORSTMAR, Jahresber. 1850, pag. 301. ORTWAY, Jahresber. 1856, pag. 301. 113) ZIRKEL, Min. 480—82. 114) RAMMELSBERG, POGG. 64, pag. 405. 115) LUDWIG, Jahresber. 1849, pag. 230. 116) MILLOT, Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 242, c. r. 82, pag. 80. 117) MONROE, Ann. 159, pag. 278. 118) WITTSTEIN, BERZ., Jahresber. 27, pag. 167. 119) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 147. 120) MADDRELL, Ann. 61, pag. 59. 121) EBELMEN, Ann. chim. et phys. (3) 33, pag. 62. 122) ROSE, POGG. 91, pag. 452. REICHARDT u. DEHN, Arch. Pharm. (3) 5, pag. 125. 123) ZIRKEL, Min. 505—508. 124) ERLENMEYER, Ann. 194, pag. 196—201. 125) B. B. 1879, pag. 152. 126) v. AMMON, Jahresber. 1862, pag. 140. 127) LE CHATELIER, c. r. 78, pag. 1046. 128) SCHEURER-KESTNER, Jahresber. 1861, pag. 207. 129) HAMPE, Ann. 183, pag. 75.

In der grössten Aluminium-Fabrik (Salindes bei Alais) wird nach Angabe von WÜRTZ (13) das Metall folgendermaassen dargestellt. Als Ausgangsmaterial dient Bauxit (s. Thonerdehydrat), welcher ca. 60 % Thonerde und 20 % Eisen, ausserdem Kieselsäure, Wasser etc. enthält. Ein Gemisch des gepulverten Minerals wird mit Soda im Flammofen erhitzt, wobei Natriumaluminat entsteht, welches durch Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser in Lösung geht. In die klare Lösung wird unter fortwährendem Umrühren Kohlensäure geleitet, welche Thonerde niederschlägt. Dieselbe bildet, durch Filtration mittelst Leinewand, Waschen und Ausschleudern vollständig von Sodalösung getrennt, nach dem Trocknen ein weisses Pulver, welches mit Kochsalz und Kohle gemischt und zu Kugeln geformt wird. Die Kugeln gelangen, scharf getrocknet in Retorten aus feuerfestem Thon, welche vertical in einem Ofen aufgestellt sind. Während dieselben erhitzt werden, gelangt durch Oeffnungen, die sich im unteren Theile der Retorten befinden, Chlorgas in dieselben. Das entstandene Aluminiumchlorid-Chlornatrium destillirt durch ein Rohr, welches am oberen Theil der Retorten angebracht ist, in einen damit verbundenen Recipienten, aus welchem Röhren die Reactionsgase in einen Schornstein führen. Man erhitzt die Retorten langsam und vorsichtig bis zur Weissgluth. Zur Ueberführung in Aluminium mischt man das Doppelchlorid mit 36 % Natrium, und 40 % Kryolith, welcher als Flussmittel dient, und erhitzt das Gemenge mit allmählich sich steigerndem Feuer auf der Sohle eines Flammofens. Das Metall sammelt sich auf dem Boden und wird in eiserne Formen ausgegossen. Dieselbe Methode lässt sich bei Anwendung geeigneter Apparate auch zur Darstellung des Metalls im Kleinen benutzen.

Eigenschaften. Das käufliche Aluminium (129) ist selten ganz rein, sondern enthält gewöhnlich Silicium und Eisen, bisweilen auch Kupfer. Das reine Metall zeigt in dichtem Zustande eine weisse, dem Zinn ähnliche Farbe; in Pulverform ist es grau. Durch Aetzen mit verdünnter Natronlauge und nachheriges Waschen mit Salpetersäure erhält es eine schöne matte Oberfläche. Es besitzt im reinen Zustande weder Geschmack noch Geruch. Es ist hämmerbar und ziehbar, so dass es sich zu sehr dünnen Blättchen (16 Quadratzoll wiegen 16 Mgrm.) schlagen und zu feinem Draht ziehen lässt. Das gegossene Metall hat die Härte des Silbers, das gehämmerte die des weichen Eisens. Durch Ausglühen wird die Härte geringer. Die Festigkeit des ausgeglühten Drahtes steht zwischen der des Zinks und Zinnes; der kalt gehämmerte kommt an Zähigkeit dem Kupfer (14) fast gleich. Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt bei 700°. Reines Metall schmilzt leichter als unreines; es dehnt (7) sich beim Erwärmen aus (Ausdehnungscoefficient von 0—100° = 0,002518) und erstarrt beim Erkalten häufig mit krystallinischem Gefüge. Es lässt sich nicht verdampfen. Das spec. Gew. (15, 16) des geschmolzenen Aluminiums ist = 2,5, das des gehämmerten = 2,65 — 2,75. Spec. Wärme = 0,20, (KOPP) 0,2143 (REGNAULT). Es leitet die Wärme etwas leichter als Zink; es ist sehr schwach magnetisch und leitet die Elektricität (17, 15) etwa achtmal besser als Eisen. Die Leitungsfähigkeit und der Leitungswiderstand sind von POGGENDORF (17), BUFF (15) und ARNDTSEN (18) bestimmt. Seine Stellung in der elektrischen Spannungsreihe, welche eine nach der Natur der angewandten Flüssigkeit wechselnde ist, wurde von WHEATSTONE (19) und MALVASI (20) untersucht. In der thermoelektrischen Reihe steht es nach GORE zwischen Zink und Blei, nach THOMSON folgt es auf Wismuth. In Berührung mit concentrirter Salpetersäure (21) wird es passiv, und erzeugt dann in Berührung mit gewöhnlichem Aluminium einen elektrischen Strom.

Umwandlungen. Aluminium bleibt (23) in trockner und feuchter Luft unverändert; nur ganz fein vertheilt (22) (durch Elektrolyse aus Chloraluminium erhalten) wird es allmählich oxydirt. Dichtes Metall wird selbst beim Schmelzen in einer Sauerstoffatmosphäre nur oberflächlich oxydirt; pulvriges verbrennt beim Glühen zu Thonerde, welche, wenn die Verbrennung in Sauerstoff vorgenommen wird, theilweise schmilzt. Blattaluminium verbrennt an der Lichtflamme; Draht lässt sich in Sauerstoft entzünden, ohne jedoch fortzubrennen. Durch Wasser wird compactes Metall erst bei Hellrothgluth langsam verändert; in Pulver- und Blattform wird bei 100° unter Bildung von Aluminiumoxydhydrat langsam Wasserstoff entwickelt. Salzsäure löst Aluminium sehr leicht auf, verdünnte Schwefelsäure wirkt beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung, heisse concentrirte unter Bildung von schwefliger Säure; reine Essigsäure löst das Metall ebenfalls, besonders leicht bei Gegenwart von Chlornatrium. In conc. Salpetersäure, auch heisser, ist es unlöslich. Wässrige Lösungen von Alkalien bilden unter Wasserstoffentwickelung Aluminate; auch wässriges Ammoniak greift das Metall langsam an. Schmelzendes Kali (24) ist ohne Einfluss, erst bei sehr hoher Temperatur wird das Metall unter Verflüchtigung von Kalium zersetzt. Durch schmelzenden Salpeter (24) wird Aluminium erst bei Weissgluth angegriffen. Auf die schwefelsauren Salze der Alkalien wirkt es beim Schmelzen heftig ein, beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird Kohle abgeschieden; durch Erhitzen mit trockner Soda (25), bei Weissgluth wird Natrium verflüchtigt, während ein Aluminiumregulus, Thonerde, Stickstoffaluminium und Kohle enthaltend, zurückbleibt. Borsäure und kohlensaure Salze (26) werden beim Schmelzen mit Aluminium reducirt; ebenso verhalten sich Kupfer- und Bleioxyd (26), während Eisenoxyd (26) und die alkalischen Erden (25) nur theilweise reducirt werden.

Mit Schwefel vereinigt sich das Metall erst bei hoher Temperatur; wird pulverförmiges Aluminium im Dampf von Phosphor, Selen, Silber, Arsen erhitzt, so verbindet es sich mit diesen Elementen.

Aus den Lösungen vieler Metallsalze scheidet Aluminium die Metalle ab; die Reduction erfolgt am leichtesten aus alkalischen, am schwersten aus neutralen Lösungen.

Die Anwendung (27) des reinen Aluminiums in der Industrie ist eine beschränkte; von grösserer Bedeutung sind jedoch die Legirungen desselben, besonders diejenige mit Kupfer, die sogen. Aluminiumbronce. (S. Kupfer.)

Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff und den Halogenen.

Aluminiumoxyd. Thonerde, Alaunerde, Al_2O_3, kommt in der Natur in rhomboëdrischen Krystallen als Korund vor, dessen durchsichtige, roth resp. blau gefärbte Varietäten die sehr geschätzten Edelsteine Rubin und Saphir bilden. Klein- und feinkörnige Korundmassen, durch Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt, werden Smirgel genannt. Die Härte dieser Mineralien kommt derjenigen des Diamants fast gleich, weshalb sie zum Schleifen von Glas, Edelsteinen etc. verwandt werden.

Durch Glühen von Thonerdehydrat oder von bestimmten Thonerdesalzen wird das Aluminiumoxyd als hornartige Masse oder als amorphes weisses Pulver erhalten; es bildet sich ausserdem durch Glühen von Aluminiumpulver an der Luft oder im Sauerstoffstrome und beim Erhitzen wässriger Lösungen (28) von Thonerdesalzen im geschlossenen Rohr auf 350°. Zur Darstellung amorpher Thonerde aus Kalialaun (29, 30) wird derselbe in entwässertem Zustande

zwei Stunden zur Rothgluth erhitzt, die fein zerriebene, mit Wasser ausgelaugte noch etwas Schwefelsäure enthaltende Masse mit Sodalösung ($\frac{1}{10}$ des angewandten Alauns an Soda enthaltend) gemischt, getrocknet, geglüht und schliesslich mit Wasser ausgewaschen. Das spec. Gew. (31) der amorphen Thonerde schwankt je nach dem längern oder stärkern Glühen zwischen 3,725 und 4,152. Beim Glühen im Knallgasgebläse schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche die Eigenschaften des Korunds (32) besitzt. Die Darstellung krystallisirter Thonerde kann auf zahlreichen Wegen erreicht werden. Durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. amorpher Thonerde mit 4 Thln. geschmolzenem Borax in der Weissgluth des Porzellanofens entstehen durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von Thonerde und zwar neben borsaurer Thonerde, deren Bildung jedoch ausgeschlossen ist, wenn dem Gemenge kohlensaurer Baryt, Soda oder Kieselsäure zugesetzt wird. Geringe Mengen von Chromoxyd färben die Krystalle rubinroth. Spec. Gew. = 3,928. Bringt man Fluoraluminium (33), in einen mit Kohle gefütterten Tiegel, stellt einen kleinen mit Borsäure gefüllten Tiegel darüber und erhitzt das ganze verdeckt im Windofen, so entstehen wohlausgebildete, oft 1 Centim. lange Krystalle, welche bei Zusatz von Chromoxyd, je nach der angewandten Menge, blau oder rubinroth gefärbt sind. Auch durch heftiges Erhitzen von Thonerde in einem mit Fluorwasserstoff (34) und Wasserdampf beladenen Strom von Stickstoff, und durch Erhitzen von Kryolith im Platintiegel über der Gebläseflamme werden Krystalle von Thonerde erhalten. Dieselben entstehen ausserdem durch Erhitzen von gleichen Theilen Alaun (35), schwefelsaurem Kali und Kohle, durch Erhitzen von gleichen Theilen Thonerde und Mennige (36) oder Bleioxyd, durch Erhitzen von phosphorsaurer Thonerde (37) mit schwefelsaurem Natron oder Kali und durch Ueberleiten von Aluminiumchlorid über glühenden Kalk (38).

Die amorphe und krystallinische Thonerde ist unlöslich in Wasser; die amorphe ist, wenn nicht zu stark erhitzt, löslich in Säuren, die krystallisirte selbst in concentrirten Säuren unlöslich. Um dieselbe in Lösung zu bringen, wird sie mit conc. Schwefelsäure eingeschlossen, oder mit saurem schwefelsaurem Kali resp. Aetzalkalien geschmolzen. (Siehe Bestimmung des Aluminiums.) Durch Kaliumdampf wird weissglühende Thonerde zersetzt, ebenso durch Magnesium (39). Mit Chlor bei Weissgluth erhitzt, wird sie theilweise in Aluminiumchlorid umgewandelt, ebenso beim Erhitzen mit überschüssigem Salmiak, mit Bor- und Siliciumchlorid. Durch Schwefelkohlenstoff wird bei Weissgluth Schwefelaluminium, durch Phosphorchlorid eine Verbindung desselben mit Aluminiumchlorid gebildet. Fluorsilicium wirkt beim Erhitzen unter Bildung von Topas ein.

Aluminiumoxydhydrat, Thonerdehydrat. In der Natur kommen drei Hydrate des Aluminiumoxyds als Mineralien vor.

1. Diaspor, $Al_2O_4H_2$. 2. Bauxit, $Al_2O_5H_4$. 3. Hydrargillit, $Al_2O_6H_6$. Schwach geglühtes Aluminiumoxyd nimmt begierig Wasser auf, ohne jedoch bestimmte Hydrate zu bilden. Zur Weissgluth erhitzte Thonerde nimmt kein Wasser mehr auf. Wird das Oxyd (40) mit Wasser im Rohr auf 240—300° erhitzt, so erhält man ein Hydrat, welches nahezu die Formel des Diaspors besitzt. Durch Kochen von Blattaluminium (41) mit Wasser, und durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumamalgam (42) entstehen Blättchen, von denen die auf dem letzteren Wege gebildeten die Zusammensetzung $Al_2O_6H_6$ besitzen. Auch in Berührung mit wässrigem Wasserstoffsuperoxyd (43) geht Aluminium in das Trihydrat über. Ein Hydrat (44) derselben Zusammensetzung wird aus einer mit

Thonerde gesättigten Lösung von Aetzkali abgeschieden. Dasselbe bildet kleine zu Warzen oder Rinden vereinigte Krystallkörner; es ist fast unlöslich in kalten Säuren, langsam löslich in siedender Salzsäure, etwas rascher in Schwefelsäure. Wird ein mit Blase oder Pergamentpapier einseitig zugebundenes Glasrohr mit Aluminiumchlorid, Chromchlorid oder Salzsäure gefüllt in eine Lösung von Thonerdekali gehängt, so entsteht ebenfalls ein krystallinisches Hydrat (45), welches bei Anwendung von Chromchlorid 1 Mol. und bei Anwendung von Salzsäure annähernd 3 Mol. Wasser enthält.

Durch Fällung von Aluminiumsalzen mit Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensauren Alkalien, sowie von alkalischen Thonerdelösungen mit Chlorammonium oder Kohlensäure wird amorphes Thonerdehydrat erhalten. Das durch Zersetzung schwefelsaurer Salze (46) entstehende Hydrat ist nicht frei von Säure und von basischen Salzen. Zur Entfernung derselben wird der gut ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak zerlegt. Frisch gefälltes Hydrat ist gallertartig und durchscheinend; nach dem Trocknen bildet es eine hornartige Masse oder ein weisses Pulver. Das durch Ammoniak gefällte Hydrat enthält bei 100° getrocknet 3 Mol. Wasser. Das 20 Stunden mit Wasser gekochte wird unlöslich in Säuren und Alkalien und enthält 2 Mol. Wasser (47). Dieselbe Zusammensetzung hat das aus Thonerdekali mittelst Chlorammonium (48) gefällte und bei 100° getrocknete Hydrat. Durch heftiges Glühen wird sämmtliches Wasser entfernt. Das frisch gefällte Thonerdehydrat ist leicht löslich in Säuren unter Bildung von Aluminiumsalzen. Es löst sich ebenfalls in Alkalien unter Bildung von sogen. Aluminaten, Thonerdehydraten, in welchen der Wasserstoff durch Alkalimetalle ersetzt ist. Auch alkalische Erden und Metalle können den Wasserstoff ersetzen. Diese Verbindungen kommen theilweise in der Natur vor, z. B. das Magnesiumaluminat, Al_2O_4Mg, und das Zinkaluminat, Al_2O_4Zn, welche die Mineralien Spinell und Gahnit bilden. (Siehe die betr. Metalle.) Ammoniak löst ziemliche Mengen von frischem Thonerdehydrat auf; Ammonsalze verhindern die Löslichkeit. Auch beim längeren Stehen der Lösungen wird das Hydrat vollständig abgeschieden.

Das Hydrat wird im Grossen aus Bauxit (pag. 495) und Kryolith gewonnen und zur Darstellung von Aluminiumsalzen oder Aluminaten verwerthet. Zur Gewinnung aus Kryolith wird derselbe mit Kreide gemengt zur Rothgluth erhitzt, wobei unter Entwicklung von Kohlensäure Natriumaluminat und Fluorcalcium entstehen $Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl + 6CO_3Ca = Al_2O_3 3Na_2O + 6CaFl_2 + 6CO_2$.

Beim Auslaugen der Masse geht das Aluminat in Lösung und wird durch Einleiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat und Thonerdehydrat zerlegt. Das letztere, verunreinigt mit 20% kohlensauren Natrons kann durch langes Waschen mit heissem Wasser davon befreit werden, wobei der körnige Niederschlag gallertartig wird. Spuren von Eisen werden durch Schwefelwasserstoff entfernt. (Darstellung von Thonerde, sowie ihre Anwendung vergl. bes. A. W. HOFMANN, Ber. üb. d. Entwicklung der chem. Industrie. 1875. pag. 618 u. f., 646 u. f.)

Das Thonerdehydrat besitzt die wichtige Eigenschaft, sich einerseits mit der Baumwollenfaser zu verbinden, und andererseits mit bestimmten organischen Farbstoffen Verbindungen einzugehen, welche Farblacke genannt werden. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der Aluminiumsalze und der Alkalialuminate in der Färberei und dem Zeugdruck. Auch zur Weissgerberei, zur

Klärung von Zuckerlösungen und zur Reinigung des Trinkwassers von organischen Stoffen wird die absorbirende Kraft des Thonerdehydrats benutzt.

Lösliche Thonerde. 1. Wird eine Lösung von Thonerdehydrat (49) in wässerigem Chloraluminium oder in essigsaurer Thonerde (die neutralen Salze werden nicht zersetzt) in den Dialysator gebracht, so diffundirt die Säure, während wässerige Thonerde zurückbleibt. Die Lösung lässt sich nur kurze Zeit unverändert aufbewahren und wird im Laufe weniger Tage unter Abscheidung von Thonerdehydrat zerlegt. Kleine Mengen von Salzen, Säuren, organischen Körpern, wie Gummi und Caramel bewirken sofort ein Gelatiniren. Eine 0,5§ enthaltende Lösung kann gekocht werden, gerinnt jedoch plötzlich, sobald die Hälfte des Wassers verdampft ist. Die lösliche Thonerde, geht wie die gewöhnliche mit organischen Farbstoffen Verbindungen ein. 2. Metathonerde wird eine zweite lösliche Thonerde genannt, welche sich von der oben besprochenen dadurch unterscheidet, dass sie sich nicht mit Farbstoffen vereinigt. Sie wurde von Crum (50) auf einem complicirten Wege aus basisch essigsaurer Thonerde dargestellt, ist ebenfalls sehr unbeständig und wird durch Zusatz von Säuren, Salzen und organischen Körpern zum Gerinnen gebracht.

Aluminiumchlorid. Al_2Cl_6. Das wasserfreie Chlorid entsteht 1. durch Einwirkung von Chlor auf glühendes pulverförmiges Aluminium (51), auf Thonerde (52), welche sich in beginnender Weissgluth befindet, oder besser auf ein glühendes Gemenge von Kohle und Thonerde 2. durch Glühen von Schwefelaluminium (54) in Salzsäuregas, 3. durch Erhitzen von Aluminium mit Metallchloriden z. B. Chlorzink (55) und Quecksilberchlorid oder von Thonerde mit Chlorammonium (56), Phosphorchlorid, Bor- oder Siliciumchlorid (57). Zur Darstellung wird ein Gemisch von reiner Thonerde (100 Thle.) und Kohle (40 Thle.) mit Hülfe von Stärkekleister, Zucker, oder Oel zu einem Teig geknetet, in Cylinder geformt, getrocknet und in einem bedeckten Tiegel geglüht. Die Cylinder werden noch heiss in ein Porzellanrohr gefüllt, welches mit einem Chlorentwicklungsapparat sowie mit einer Vorlage verbunden ist. Sobald der Apparat mit Chlor gefüllt ist, wird er zum Glühen gebracht, wobei das von dem gleichzeitig entstehenden Kohlenoxyd fortgerissene Chloraluminium sich in der Vorlage verdichtet. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so wird nach Deville (58) eine Steingutretorte angewandt, durch deren seitlichen Tubulus Chlor eingeleitet wird, während an ihrem kurzen, dicken Halse sich eine glockenartige Vorlage zum Verdichten des Chlorids befindet. Zur Reinigung (59) wird das Chlorid in dem einen Schenkel eines knieförmig gebogenen, an beiden Enden geschlossenen Glasrohrs in Berührung mit Aluminiumpulver erhitzt, wobei es in den anderen Schenkel sublimirt. Es bildet blendend weisse Krystalle oder farblose, durchsichtige, hexagonale Tafeln. Kleine Mengen verdampfen, ohne zu schmelzen; grössere Mengen schmelzen beim raschen Erhitzen, gerathen ins Sieden und entwickeln zwischen 180 und 185° condensirbare Dämpfe (60). Die Dampfdichte (61) wurde gefunden = 9,34 (ber. 9,25). Das Chlorid raucht an der Luft, es ist stark hygroskopisch. Durch Wasserdampf wird es unter Bildung von Salzsäure und Thonerde rasch zersetzt (62). Sauerstoff (63) entwickelt bei Rothgluth Chlor, ohne jedoch das Chlorid vollständig zu zersetzen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäureanhydrid entsteht schwefelsaure Thonerde, Schwefelsäure und Chlor. Kalium und Natrium zersetzen das Chlorid unter Bildung von Aluminium; durch den elektrischen Strom (64) wird das geschmolzene Chlorid in Chlor und Metall zerlegt. Mit rothglühendem Kalk entsteht Korund, mit Magnesia ausserdem

Spinell (65). Aluminiumchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelsalze (siehe diese Metalle). Die Verbindungen mit Ammoniak, Phosphorchlorid etc. sind weiter unten beschrieben. Das Chloraluminium hat jetzt nach der Entdeckung von FRIEDEL und CRAFTS zur Synthese organischer Verbindungen eine wichtige Anwendung gefunden.

Wasserhaltiges Aluminiumchlorid (44), $Al_2Cl_6+12H_2O$, durch Auflösen von Aluminiumchlorid in Wasser, oder von Thonerde in Salzsäure und freiwilliges Verdunsten der Lösung dargestellt, bildet hexagonale Krystalle, welche sehr zerfliesslich sind. Die Lösung wird beim Erhitzen im Rohr unter Abscheidung von Aluminiumoxyd zersetzt; durch Eindampfen verliert sie ebenfalls Salzsäure und schliesslich bleibt Thonerde zurück. Die Lösung von Aluminiumchlorid wirkt als Antisepticum (66).

Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid (67). $Al_2Cl_6 \cdot SCl_4$ entsteht durch Destillation von Aluminiumchlorid mit Schwefelchlorid im Chlorstrom und bildet eine bei 100° schmelzende, gelbe krystallinische Masse, welche durch Wasser leicht zersetzt wird.

Aluminiumchlorid-Selentetrachlorid (67). $Al_2Cl_6 \cdot SeCl_4$, durch Zusammenschmelzen der beiden Chloride und Abdestilliren des überschüssigen Selenchlorids dargestellt, ist eine bei 100° schmelzende, gelbweisse, durch Wasser leicht zersetzliche Masse.

Aluminiumchlorid-Schwefelwasserstoff wird durch Erhitzen des Chlorids in trocknem Schwefelwasserstoff dargestellt, und sublimirt in wasserhellen, opalglänzenden Krystallen. Durch Wasser leicht zersetzbar.

Aluminiumchlorid-Phosphorwasserstoff (68). $3Al_2Cl_6 \cdot 2PH_3$ entsteht durch Erhitzen des Chlorids in einem starken Strome von Phosphorwasserstoff. Krystallinisch.

Aluminiumchlorid-Phosphorchlorid (69). $Al_2Cl_6 \cdot 2PCl_5$ entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Chloride bei 180° und durch Glühen von Aluminium in Phosphorchloriddampf. Fast weisse, leicht schmelzbare und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse; welche erst über 400° flüssig ist. Durch Wasser leicht zersetzbar.

Aluminiumchlorid-Phosphoroxychlorid (70). $Al_2Cl_6 \cdot 2POCl_3$ bildet sich durch Erwärmen des Aluminiumchlorid mit Phosphoroxychlorid und krystallisirt aus letzterem in farblosen Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Es siedet unzersetzt. Bereits an der Luft unter Zersetzung zerfliesslich.

Aluminiumchlorid-Salpetrigsäurechlorid (71), $Al_2Cl_6 \cdot 2NOCl$, leicht flüchtige, an feuchter Luft zersetzliche Krystalle, welche durch Einwirkung der beim Kochen von Königswasser entstehenden und getrockneten Dämpfe auf Aluminiumchlorid gebildet werden.

Aluminiumbromid (72). Al_2Br_6 entsteht durch Einwirkung von Brom auf ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle oder auf gepulvertes Aluminium, im letzteren Falle unter Feuererscheinung. Es wird durch mehrfache Destillation über Aluminium im zugeschmolzenen Glasrohr gereinigt. Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 90° schmelzen. Siedepunkt 265—270°. Dampfdichte = 18,62; spec. Gew. = 2,45. Es raucht an der Luft und löst sich in Schwefelkohlenstoff zu einer ebenfalls rauchenden Flüssigkeit. Das Bromid absorbirt Ammoniak und Schwefelwasserstoff; mit Alkalibromiden entstehen Doppelsalze. Von Wasser wird es mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. Die dabei entstehende Lösung, wie auch eine Auflösung von Thonerde in Brom-

wasserstoffsäure geben beim Verdunsten über Schwefelsäure Nadeln eines wasserhaltigen Bromids, $Al_2Br_6 + 12H_2O$.

Aluminiumjodid, Al_2J_6, bildet sich beim Erhitzen von Aluminium mit Jod (72) oder Jodsilber (73). Zur Darstellung (74) bringt man das Metall in Form von Blättern oder Draht mit $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{8}$ der erforderlichen Jodmenge in eine Retorte, leitet Kohlensäure ein und erwärmt, bis die Vereinigung unter Lichterscheinung erfolgt, darauf wird etwas weniger als die berechnete Menge Jod in kleinen Theilen zugesetzt und die Masse unter dauerndem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Das Jodid schmilzt gegen 185° und siedet bei 360°. Spec. Gew. = 2,63. Dampfdichte 27. Der Dampf ist brennbar und bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Es ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether. Es absorbirt Ammoniak und verbindet sich mit den Alkalijodiden zu Doppelsalzen. Durch Behandlung des Jodids mit Wasser und durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Thonerde entsteht eine Lösung, welche über Schwefelsäure ein krystallinisches Produkt $Al_2J_6 + 12H_2O$ liefert.

Aluminiumfluorid, Al_2Fl_6. Kommt in der Natur als Fluellit vor. Es entsteht durch Einwirken von Fluorwasserstoffsäure (30) oder von Fluorsilicium (75) auf glühende Thonerde, und von Fluorsilicium (76) auf glühendes Aluminium. Wird Aluminiumfluorid (77) in einem Kohlenrohr im Wasserstoffstrom zur Weissgluth erhitzt, so sublimirt es in Krystallen. Grosse, wasserhelle Rhomboëder (77), welche häufig zu trichterförmigen Gruppen vereinigt sind. Das Fluorid ist sehr beständig; es wird kaum von concentrirten Alkalien und Säuren angegriffen. Durch anhaltendes Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei Rothgluth wird es zerlegt. Durch Aetzkalk erfolgt Zersetzung erst bei Weissgluth. Beim Glühen im Wasserdampf wird es in Thonerde umgewandelt. Wasserhaltiges Aluminiumfluorid, welches beim Eindampfen und Glühen in wasserfreies übergeht, wird durch Auflösen von Thonerde in Flusssäure dargestellt, und bleibt beim Eindampfen als gummiartige, in Wasser lösliche Masse zurück. Das Fluorid ist auch durch Einwirkung von schwefelsaurer Thonerde auf Fluorcalcium (79) und Fluormagnesium (80) dargestellt worden.

Durch Behandlung von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Thonerde hat Deville (77) verschiedene wasserhaltige Aluminiumfluoride dargestellt, welche theilweise krystallisiren. Das Aluminiumfluorid bildet mit den Alkalifluoriden Doppelsalze, von denen das wichtigste der in der Natur vorkommende Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid), $Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl$, ist. Auch mit Fluornickel, Zink und Kupfer entstehen Doppelsalze. (S. d. betr. Metalle.)

Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel, Selen, Stickstoff, Phosphor, Bor und Kohlenstoff.

Schwefelaluminium. Schwefel vereinigt sich mit glühendem Aluminium zu einer schwarzen halb metallisch glänzenden Masse. Durch Ueberleiten von Schwefeldampf (81) im Wasserstoffstrom über das glühende Metall setzt sich auf demselben eine gelbe krystallinische Schicht ab, deren Zusammensetzung nach Entfernung des eingeschlossenen regulinischen Aluminiums der Formel Al_2S_3 entspricht. Durch feuchte Luft und Wasser wird das Produkt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder Bildung von Thonerde zersetzt. Wird Schwefelkohlenstoff (82) über hellroth glühende Thonerde, die sich in einem Kohlenschiffchen befindet, geleitet, so entsteht ein glasartiges, mit Thonerde gemischtes Schwefelaluminium obiger Zusammensetzung. Durch Glühen von Thonerde mit

Schwefelcalcium (83) oder mit Soda und Schwefel (84) wird ebenfalls ein Schwefelaluminium enthaltendes Produkt gewonnen. Durch Glühen einer innigen Mischung von Kohle und Alaun im Schwefeldampf, wird ein krystallinisches Doppelsalz (85) von Schwefelaluminium-Schwefelcalcium gebildet.

Selenaluminium. Das glühende Metall vereinigt sich mit Selen zu einem schwarzen Pulver, welches an der Luft nach Selenwasserstoff riecht, und mit Wasser unter Abscheidung von Selen dieses Gas entwickelt.

Phosphoraluminium wird nach WOEHLER durch Glühen von Aluminium im Phosphordampf dargestellt und bildet ebenfalls ein schwarzgraues Pulver, welches von Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt wird. Nach EMMERLING (125) ist Phosphor ohne Einwirkung auf Aluminium.

Stickstoffaluminium, Al_2N_2, wurde durch Erhitzen von Aluminium (86) mit trockenem kohlensaurem Natron bei Weissgluth erhalten. Es bildet eine amorphe blassgelbe Masse oder kleine, honiggelbe, durchsichtige, glänzende Krystalle von grösserer Härte als Topas. An feuchter Luft entwickelt es allmählich Ammoniak; durch schmelzendes Kali wird Ammoniak und Kaliumaluminat gebildet. Durch Glühen in Stickstoff (87) nimmt (Silicium- und Eisenhaltiges) Aluminium an Gewicht zu und entwickelt mit schmelzendem Kali Ammoniak.

Boraluminium. I. Al_2B_4. Die Verbindung (88, 89) entsteht 1) beim Schmelzen von amorphem Bor oder Borsäureanhydrid mit Aluminium neben dem unten beschriebenen Al_2B_{24}. 2. durch Ueberleiten von Chlorbor über rothglühendes Aluminium und 3. durch Erhitzen von 8 Thln. Borfluorkalium, 9 Thln. Chlorkalium, 7 Thln. Chlornatrium und 5 Thln. Aluminium bei der Schmelzhitze des Silbers. Zur Darstellung aus Bor wird dasselbe in einem Kohlentiegel um eine in der Mitte befindliche Aluminiumstange möglichst fest eingestampft, der bedeckte Tiegel in einen hessischen Tiegel gestellt, die Zwischenräume mit Kohlenpulver ausgefüllt, der äussere Deckel verkittet und $1\frac{1}{2}$—2 Stunden geglüht. Das Bor kann durch Borsäureanhydrid (10 Thl. auf 8 Th. Aluminium), ersetzt werden. Nach dem Erkalten wird der Aluminiumregulus in Salzsäure gelöst, wobei Krystalle der beiden Arten von Boraluminium zurückbleiben, welche durch Auslesen getrennt werden. Al_2B_4 krystallisirt in sehr dünnen, blass kupferfarbenen, stark metallglänzenden, sechsseitigen Tafeln des monoklinen Systems. Es ist selbst in den dünnsten Blättchen undurchsichtig. Beim Glühen an der Luft läuft es nur dunkel an; beim Glühen in Chlorgas verbrennt es zu Aluminiumchlorid und Chlorbor. In heisser conc. Salzsäure und Natronlauge ist es langsam, in mässig starker, warmer Salpetersäure leicht löslich. Das Boraluminium wurde von seinem Entdecker ursprünglich für eine Varietät des krystallisirten Bors angesehen und der Aluminiumgehalt erst später aufgefunden. II. Al_2B_{24} wurde von WOEHLER und DEVILLE (88) ebenfalls für krystallisirtes Bor gehalten; seine Zusammensetzung wurde von HAMPE (90), welcher die Darstellung aus Borsäureanhydrid und Aluminium auf das genauste beschrieben hat, festgestellt. Die Verbindung bildet schwarze Krystalle, welche jedoch in ganz dünnen Blättchen oder Splittern mit dunkelrother Farbe durchscheinend sind. Sie gehören dem monoklinen System an (nicht wie ursprünglich angenommen dem tetragonalen). Spec. Gew. = 2,5345. Härter als Korund, etwas weicher als Diamant. Das Pulver ist braunroth. Die Krystalle verändern sich selbst beim Glühen im Sauerstoff nicht. Von conc. Salzsäure und Kalilauge werden sie nicht angegriffen; auch von kochender Schwefelsäure werden sie nur oberflächlich verändert. In conc. heisser Salpetersäure lösen sie sich allmählich auf. Von

schmelzendem Kali und Bleichromat werden sie unter Feuererscheinung oxydirt; geschmolzener Salpeter ist ohne Einwirkung, während sie von schmelzendem Kaliumbisulfat langsam gelöst werden. Mit Platin entsteht eine bereits in der Löthrohrflamme leicht schmelzbare Legirung.

Borkohlenstoffaluminium, $Al_3C_2B_{48}$, von WOEHLER und DEVILLE für Bor gehalten, besitzt nach HAMPE (91) die obige Formel. Es entsteht durch mehrstündiges Schmelzen (nicht unter Roheisenschmelzhitze) von Borsäureanhydrid mit Aluminium in Tiegeln von Graphit oder Gaskohle. Ueber die complicirte Darstellung sei auf die ausführliche Mittheilung von HAMPE verwiesen. Die Verbindung bildet honiggelbe, diamantglänzende, oft ziemlich grosse Krystalle des quadratischen Systems, unter denen gewöhnlich das Octaeder vorherrscht. Die kleinen Krystalle sind durchscheinend; bei 2 Millim. Dicke lassen sie das Licht nicht mehr durch, so dass grössere Krystalle eine braune Farbe zeigen und nur an den Kanten durchscheinend sind. Spec. Gew. = 2,615. Härte zwischen Korund und Diamant. Die Krystalle sind leicht zerbrechlich, zeigen muscheligen Bruch und geben ein honiggelbes Pulver. Beim Kochen mit conc. Salzsäure oder Schwefelsäure werden sie matt; in heisser conc. Salpetersäure sind sie langsam löslich. Von Kalilauge werden sie nicht angegriffen. Gegen schmelzendes Kali, Bleichromat und Kaliumbisulfat verhält sich die Verbindung wie Al_2B_{24}. Auch mit Platin entsteht eine leicht schmelzende Legirung.

Sauerstoffsalze des Aluminiums.

Schwefelsaures Aluminium. Aluminiumsulfat.

1. Neutrales Salz, $Al_2(SO_4)_3$. Dasselbe entsteht durch Auflösen von Thonerdehydrat in Schwefelsäure. Aus der stark eingedampften Lösung krystallisirt das wasserhaltige Salz, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, in weichen, dünnen, glänzenden Blättern oder Nadeln. Aus seiner Lösung in Salzsäure wird es in schönen Tafeln erhalten. Spec. Gew. = 1,767 bei 22°. Es ist luftbeständig und besitzt einen säuerlichen Geschmack. Das Salz kommt in der Natur als Auswitterung vor und wird dann Haarsalz genannt.

Wird die verdünnte wässrige Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Alkohol versetzt, so wird in Form zarter, perlglänzender Blättchen ein Salz, $Al_2(SO_4)_3 + 10H_2O$ (102), ausgefällt, welches an der Luft unter Aufnahme von 8 Mol. Wasser in das vorige übergeht. Ein drittes Salz (103), $Al_2(SO_4)_3 + 27H_2O$, krystallisirt bei Winterkälte aus einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde in Wasser aus.

Durch Erhitzen geht wasserhaltige schwefelsaure Thonerde in wasserfreies Salz über, welches eine schwammige Masse bildet. Beim Glühen unter dem Gebläse soll es nach Angabe einiger Chemiker die Schwefelsäure (104) verlieren, nach denen anderer dieselbe theilweise zurückhalten. Durch wiederholtes Glühen mit Salmiak (105) wird das Salz fast vollständig verflüchtigt. Beim wiederholten Eindampfen (106) mit Salzsäure geht ebenfalls ein Theil in Aluminiumchlorid über.

Die schwefelsaure Thonerde wird fabrikmässig (107) dargestellt und zwar durch Behandlung des natürlich vorkommenden Thons oder des aus Kryolith resp. Bauxit gewonnenen Thonerdehydrates mit Schwefelsäure. Zur Darstellung aus Thonerdehydrat wird dasselbe in soviel Säure gelöst, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich ist, die Lösung zum Syrup eingedampft und dann in kupferne Formen gegossen. Sie erstarrt zu alabasterartigen, durchscheinenden Platten, dem conc. Alaun des Handels, welcher in Wasser vollständig löslich ist. Zur

Darstellung aus Thon wird ein möglichst reines Produkt, sogen. Porzellanthon von primärer Lagerstätte verwandt. Der Thon, welcher ausser Thonerde und Kieselsäure gewöhnlich Eisen, Kalk, Magnesia und Kali enthält, wird zunächst geglüht, dann fein gepulvert in die anderthalbfache Menge Schwefelsäure eingetragen und so lange erhitzt, bis Schwefelsäure entweicht. Darauf wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, das Eisen durch Blutlaugensalz gefällt und die klare Lösung in der vorhin angegebenen Weise weiter verarbeitet. Ueber die Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde auf Aluminiumsulfat siehe unter Alaun (bei Kalium).

Mit schwefelsauren Alkalien und schwefelsaurem Ammoniak bildet das Aluminiumsulfat die unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalze $R_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, worin R Kalium, Natrium, Rubidium, Caesium und Ammonium bedeuten kann. (S. d. betr. Metalle).

2. Basische Salze. In der Natur finden sich verschiedene basisch schwefelsaure Salze der Thonerde. Aluminit (93), $Al_2SO_6 + 9H_2O$, bildet nierenförmige Knollen. Alumian (94), $Al_2S_2O_9\,[2Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2O_3]$, feinkörnige Aggregate verschieden gefärbt. Felsöbanyit (93), $(Al_2)_2SO_9 + 10H_2O$, kuglige Krystallgruppen, welche aus rhombischen Tafeln bestehen. Künstlich können basische Aluminiumsulfate durch Fällung von neutralen Salzen, sowie durch Behandlung derselben mit Zink und Thonerdehydrat dargestellt werden.

Durch Kochen von essigsaurer Thonerde, welche nicht mehr als 0,3% Thonerde enthält, mit schwefelsaurem Kali entsteht ein Niederschlag, welcher wie der Felsöbanyit, $(Al_2)_2SO_9 + 10H_2O$ (50), zusammengesetzt ist.

Durch Kochen von überschüssigem neutralen Aluminiumsulfat (95) mit Zink in einer Platinschale entsteht ein körniger Niederschlag $(Al_2)_5S_3O_{24} + 20H_2O$. Durch Einwirkung von Zink und Platin auf eine kalte Alaunlösung (96) werden zwei andere Salze $(Al_2)_4S_3O_{21} + 36H_2O$ und $(Al_2)_8S_5O_{39} + 25H_2O$ erhalten.

Durch Erwärmen einer conc. wässrigen Lösung (97) von neutralem Aluminiumsulfat mit Thonerdehydrat bildet sich das Salz $Al_2S_2O_6 + H_2O$, welches mit Wasser in Al_2SO_6 und neutrales Salz zerfällt.

Aus verdünnter Schwefelsäure, welche vollständig mit Thonerdehydrat gesättigt ist, wird das Salz $(Al_2)_3S_4O_{21} + 30H_2O$ in mikroskopischen Krystallen abgeschieden.

Durch Glühen von Ammoniakalaun (92) und Ausziehen der Masse mit Wasser wird ein in Rhomboëdern krystallisirendes Sulfat $Al_2S_2O_9 + 12H_2O$ erhalten.

Durch Fällung von schwefelsaurer Thonerde (99) mit Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak und kohlensauren Alkalien werden je nach Concentration und Temperatur der Lösungen verschiedene basische Salze abgeschieden.

Schwefligsaures Aluminium (100). Die Lösung von frisch gefälltem Thonerdehydrat in schwefliger Säure hinterlässt beim Verdampfen im Vacuum einen gummiartigen Rückstand. Wird die Lösung auf 74° erhitzt, so wird unter Entwicklung von schwefliger Säure ein basisches Salz $Al_2S_2O_5 + 4H_2O$ als weisses Pulver abgeschieden, welches beim Glühen Wasser und schweflige Säure verliert und an der Luft in schwefelsaures Salz übergeht.

Selensaures Aluminium entspricht dem schwefelsauren Salz; es giebt mit selen- und schwefelsauren Alkalien den Alaunen gleichende Doppelsalze.

Selenigsaures Aluminium (101). Durch Zusatz von selenigsaurem Natron zu überschüssiger schwefelsaurer Thonerde entsteht ein amorpher, voluminöser Niederschlag $4Al_2O_3 \cdot 9SeO_2 + 36H_2O$, welcher durch Behandlung mit der erforder-

lichen Menge seleniger Säure das krystallinische neutrale Salz $Al_2(SeO_3)_3 + 7H_2O$ liefert. Wird das zuerst genannte Salz mit überschüssiger seleniger Säure behandelt, so entstehen Diselenite.

Salpetersaures Aluminium (112), $Al_2(NO_3)_6 + 18H_2O$, krystallisirt aus der Lösung von Thonerdehydrat in Salpetersäure in Krystallen des rhombischen Systems, welche bei 72,8° zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Salpetersäure und Alkohol. Beim Abdampfen der Lösung wird es gewöhnlich als gummiartige Masse erhalten. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht ein basisches Salz, durch Erhitzen auf 140° Thonerdehydrat.

Phosphorsaures Aluminium. 1. Orthophosphorsaure Salze. Neutrale und basische Thonerdesalze der Orthophosphorsäure (PO_4H_3) werden in der Natur (113) in grosser Anzahl vorgefunden; die wichtigsten sind folgende: Variscit, $Al_2(PO_4)_2 + 4H_2O$, krystallinisch, Magnesia, etwas Eisenoxydul und Chromoxyd enthaltend. Kalait, $Al_2(PO_4)_2 \cdot Al_2(OH)_6 + 2H_2O$, ein wenig phosphorsaures Kupfer und Eisenoxyd enthaltend, bildet in seiner himmelblauen Variation den unter dem Namen Türkis bekannten Edelstein. Peganit, $Al_2(PO_4)_2 \cdot Al_2(OH)_6 + 3H_2O$, mikrokrystallinisch, gehört dem rhombischen System an. Fischerit, $Al_2(PO_4)_2 \cdot Al_2(OH)_6 + 5H_2O$, krystallisirt ebenfalls rhombisch.

Wavellit, $2Al_2(PO_4)_2 \cdot Al_2(OH)_6 + 9H_2O$, rhombische Krystalle. Ausserdem existiren noch einige seltener vorkommende Mineralien, welche Aluminium, Phosphorsäure und Wasser enthalten. In Verbindung mit phosphorsaurem Kalk, Magnesia, mit Eisenoxyd, Fluormetallen und schwefelsauren Salzen macht das phosphorsaure Aluminium ebenfalls den Bestandtheil zahlreicher Mineralien aus. (S. d. betr. Elemente.)

Neutrales phosphorsaures Aluminium, $Al_2(PO_4)_2$, wird durch Fällung einer Alaunlösung mit neutralem phosphorsaurem Natron erhalten, wobei letzteres so lange zuzusetzen ist, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Wassergehalt des Salzes wird verschieden angegeben. Nach RAMMELSBERG (114) enthält das lufttrockne Salz 9. Mol., das über Schwefelsäure getrocknete 6—8 Mol. Wasser, nach MILLOT (116) enthält der getrocknete Niederschlag 2 Mol. Wasser. Nach LUDWIG (115) ist der Niederschlag kein neutrales Salz, sondern enthält auf 8 Mol. Al_2O_3 9 Mol. P_2O_5. Durch Fällung einer sauren Lösung von phosphorsaurem Aluminium mit Ammoniak wird nach MILLOT ebenfalls neutrales Salz erhalten, während RAMMELSBERG dem Salze die Formel $4Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5 + 18H_2O$ zulegt. Wird das unten beschriebene saure Aluminiumphosphat (124), $Al_2(PO_4H_2)_6$, längere Zeit mit Wasser gekocht, so entsteht ein Salz von der Zusammensetzung des Variscits, $Al_2(PO_4)_2 + 4H_2O$, in Form eines kryptokrystallinischen, leicht zu Boden sinkenden Pulvers.

Frisch gefälltes phosphorsaures Aluminium ist gallertartig und trocknet zu einem weissen Pulver ein. Es ist bei Glühhitze nicht schmelzbar; nach MILLOT ist geglühtes Salz unlöslich in Säuren. Es löst sich in wässrigen Alkalien und wird durch Chlorammonium daraus niedergeschlagen. Chlorcalcium und Chlorbarium fällen aus der alkalischen Lösung phosphorsauren Kalk resp. Baryt. Kieselsaure Alkalien fällen kieselsaure Thonerde, während Phosphorsäure gelöst bleibt. Durch Schmelzen und Kochen mit kohlensauren Alkalien wird nur ein Theil der Phosphorsäure an die Alkalien gebunden; ebenso beim Kochen mit Ammoniak. Beim Schmelzen mit Eisen und Kieselsäure wird dem phosphorsauren Aluminium sämmtliche Phosphorsäure unter

Bildung von Phosphoreisen entzogen. In Mineralsäuren ist das Salz löslich, unlöslich oder wenig löslich in Essigsäure (Unterschied von Thonerdehydrat). Es löst sich ebenfalls in Alaun, essigsaurem Aluminium und anderen Thonerdesalzen. Wird die Lösung in Salzsäure mit Weinsäure und Ammoniak versetzt, so fällt Chlormagnesium alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia.

Basische Aluminiumphosphate. — $2Al_2O_3 \cdot P_2O_5$, entsteht durch Kochen des neutralen Salzes mit Ammoniak (118). $2Al_2O_3 \cdot P_2O_5 + 8H_2O$ wird durch Fällung von Alaun mit saurem phosphorsaurem Natron erhalten.

Saure Aluminiumphosphate. — $Al_2(PO_4H_2)_6$ (124), wird beim Eindampfen einer Lösung von 1 Mol. Al_2O_3 in 11 Mol. PO_4H_3 auf dem Wasserbade als blendend weisses Krystallmehl abgeschieden. Beim Verdunsten der oben erwähnten Lösung über Schwefelsäure wird ein Salz von der Formel $Al_2(PO_4H_2)$ $4(PO_4H) + 2H_2O$ erhalten, welches ein aus sechsseitigen Blättchen bestehendes Pulver bildet. Durch kaltes Wasser wird die Verbindung unter Bildung eines neuen sauren Salzes zersetzt. $2Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 + 16H_2O$ (131) wird durch Kochen von schwefelsaurer Thonerde mit zweifach saurem phosphorsaurem Ammoniak unter Zusatz von Schwefelsäure dargestellt. Beim Behandeln mit Phosphorsäure wird das Salz in $Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 + 8H_2O$ übergeführt.

Pyrophosphorsaures Aluminium (119), $Al_4(P_2O_7)_3 + 10H_2O$. In wässriger Lösung von Aluminiumchlorid bringt phosphorsaures Natron einen weissen, amorphen Niederschlag obiger Zusammensetzung hervor.

Metaphosphorsaures Aluminium (120), $Al_2(PO_3)_6$, weisses Pulver, welches sich beim Abdampfen einer Lösung von Thonerde in verdünnter Phosphorsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 316° bildet.

Borsaures Aluminium, $3Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, bildet sich 1. beim Glühen von Thonerde mit Borax (121) im Porzellanofen und zwar neben Korund, 2. durch Erhitzen von Thonerde in Borchloriddampf (75) und 3. durch Erhitzen von Fluoraluminium (36) mit Borsäure. Nadeln härter als Quarz und unlöslich in Salpetersäure. Spec. Gew. = 2,96—3,00. Durch Fällung einer Alaunlösung (122) mit neutralem und doppelt borsaurem Natron werden natronhaltige Doppelsalze gebildet, welche durch Waschen mit Wasser in die Salze $2Al_2O_3 \cdot B_2O_5 + 5H_2O$ und $3Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3 + 8H_2O$ übergehen.

Kohlensaures Aluminium. Durch Eintropfen einer abgekühlten Alaunlösung (108) in abgekühltes kohlensaures Natron wird ein Niederschlag erzeugt, welcher nach dem Auswaschen mit kaltem, kohlensäurehaltigem Wasser, abgesehen vom Wassergehalt, 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3 enthalten soll. Werden die Lösungen unter veränderten Bedingungen (108, 109) gemischt, so entstehen anders zusammengesetzte Niederschläge. Durch Fällung von Thonerdesalzen mit kohlensaurem Ammoniak wird nach einigen Angaben ein Niederschlag erhalten, welcher nur Kohlensäure, Thonerde und Wasser enthält ($CO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$) Urbain und Reboul) (110), während er nach anderen Angaben (111) ammoniakhaltig ist.

Kieselsaures Aluminium. Thonerdesilicate werden sowohl wasserfrei wie wasserhaltig in der Natur gefunden. 1. Natürliche wasserfreie Silicate (123). Das einfachste Aluminiumsilicat besitzt die Formel $Al_2Si_2O_5 = (Al_2O_2)^{II}SiO_3$. Es ist trimorph und bildet die Mineralien Disthen, Andalusit und Silimannit, von denen das erstere triklin, die beiden andern rhombisch, jedoch krystallographisch und optisch verschieden krystallisiren. In Verbindung mit Magnesia und Eisenoxydul bildet $Al_2O_2SiO_3$ den Staurolith, $3\left.\begin{matrix}Mg\\Fe\end{matrix}\right\}O \cdot 6Al_2O_3 \cdot SiO_3 + H_2O$,

mit Kieselfluoraluminium den rhombisch krystallisirenden in seinen schön gefärbten und durchsichtigen Varietäten als Edelstein geschätzten Topas $5Al_2SiO_5 \cdot Al_2SiFl_{10}$.

2. Natürliche wasserhaltige Silikate finden sich sehr zahlreich in der Natur und sind theilweise von grösster technischer Bedeutung. Das wichtigste Thonerdesilikat ist der Kaolin oder Porzellanthon $Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$ oder $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$. Derselbe ist grossentheils ein Zersetzungsprodukt des Orthoklases und feldspatiger Gesteine, besonders gewisser Granite und Porphyre. Der Orthoklas zerfällt durch Verwitterung in Kieselsäure und Kaliumaluminiumsilikat, welches leztere unter Aufnahme von Wasser in Kaolin übergeht



$$K_2Al_2Si_6O_{16} = Al_2 \cdot Si_2O_7 + SiO_2 + K_2Si_3O_7.$$

Der am Orte seiner Entstehung abgelagerte Kaolin ist mit Quarz und theilweise mit Glimmer gemengt. Reiner Kaolin ist weiss, theilweise roth, gelb und grün gefärbt. Er fühlt sich im trocknen Zustande mager an; feucht ist er sehr plastisch. Durch Salpetersäure und Salzsäure wird er nicht angegriffen; kochende Schwefelsäure löst die Thonerde des Kaolins auf, während die meiste Kieselsäure in einer in kohlensaurem Natron löslichen Form abgeschieden wird. Der reine Kaolin ist unschmelzbar. Wird er mit Feldspath gemengt, geglüht, so wirkt dieser als sogen. Flussmittel. Es entsteht dann beim Brennen je nach der Temperatur und nach der Menge des Flussmittels eine weisse gesinterte undurchsichtige oder eine halbgeschmolzene, in dünnen Schichten durchschimmernde Masse oder ein geschmolzenes Glas. Aehnlich dem Feldspath wirken kohlensaurer, schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk, so wie Eisenoxydul. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Kaolins zur Fabrikation des Porzellans.

Der von seiner ursprünglichen Lagerstätte fortgeschwemmte Kaolin wird, gemengt mit den verschiedenartigsten Substanzen an anderen Stellen wieder abgelagert. Solche Verunreinigungen sind kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, wasserhaltiges Eisen- und Manganoxyd, Quarzsand und Ueberbleibsel anderer Mineralien. Der Kaolin bildet in diesem Zustande die zahlreichen Arten der Thone. Die Menge und Natur der Verunreinigungen bedingen die chemische und physikalische Verschiedenheit der Thonarten. Mit der Zunahme von Sand verringert sich seine Bildsamkeit, er wird weniger plastisch (magere und fette Thone). Durch die Gegenwart von Koalin, Magnesium, Calcium und Eisensilikat wird die Schmelzbarkeit erhöht, und zwar am meisten durch Kalium, am wenigsten durch Eisensilikat (feuerfeste und nicht feuerfeste Thone).

Der dem Kaolin am nächsten stehende plastische Thon, eine grauweisse, gelbliche oder röthliche mit kleinen Mengen von Kalk, Eisenoxyd und Sand verunreinigte Masse dient zur Fabrikation von Fayence, Steingut und feuerfesten Tiegeln etc. Der Töpferthon grau, grünlich, gelb und braun gefärbt, mit viel Kalk und Eisenoxyd verunreinigt, und daher leicht schmelzbar, liefert das Material zu den gewöhnlichen Töpferwaaren. Der Ziegelthon oder Lehm enthält viel Eisenoxyd, Kalk und Sand. Wird der Gehalt an kohlensaurem Kalk in den Thonen sehr bedeutend, so heissen dieselben Mergel, und zwar nach dem Verhältniss der Zusammensetzung Thon- oder Kalkmergel. Ausser dem Kaolin werden noch zahlreiche andere wasserhaltige Thonerdesilikate in der Natur gefunden, welche jedoch nur ein mineralogisches Interesse beanspruchen (Vergl. ZIRKEL, Mineralogie, pag. 675—81).

Künstliches kieselsaures Aluminium $Al_2(SiO_3)_3$ (126). Aus einer verdünnten, heissen überschüssigen Lösung von schwefelsaurer Thonerde wird durch

kieselsaures Natron ein Niederschlag gefällt, welcher getrocknet obiger Zusammensetzung entspricht. Wird die Thonerdelösung zu überschüssigem kieselsauren Natron gesetzt, so entsteht ein Doppelsilikat $Al_2(SiO_3)_3 \cdot Na_2SiO_3$.

Wird eine Lösung von Thonerdehydrat und Kieselsäure in Natronlauge der Dialyse (127) unterworfen, so bleibt Kieselsäure und Thonerde auf dem Dialysator zurück. Durch Einleiten von Kohlensäure in rohe kieselsäurehaltige Soda (128), wurde ein weisser pulvriger Niederschlag erhalten, welcher der Formel $(Al_2O)^{IV}(Al_2O_2)^{II}(SiO_3)_3 3H_2O$ entspricht. Durch Fällung von Alaun mit kieselsaurem Natron oder Kali, durch Auflösen von Thonerdehydrat in natronhaltigem kieselsaurem Natron, oder durch Auflösen von hydratischer Kieselsäure in einer Lösung von Natriumaluminat entstehen Doppelsalze von kieselsauren Alkalien und kieselsaurer Thonerde.

Doppelsilikate des Aluminiums mit Kalium, Natrium, Lithium, Calcium Barium Magnesium, Beryllium, Eisen, Mangan u. s. w. werden in grosser Anzahl in der Natur vorgefunden und bilden sehr wichtige Mineralgruppen (Siehe die betreffenden Elemente).

Kieselsaures Natronaluminium bildet in Verbindung mit Schwefelnatrium das Ultramarin (s. d.).

Reactionen der löslichen Aluminiumsalze.

Ammoniak fällt im Ueberschuss zugesetzt aus den Lösungen von Thonerdesalzen einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat, welcher jedoch bei Anwendung von Alaun und schwefelsaurer Thonerde basisches Salz enthält. Ein kleiner Theil des Niederschlages wird von Ammoniak gelöst, jedoch beim Kochen vollständig ausgeschieden.

Kali und Natron bringen dieselben Niederschläge wie Ammoniak hervor; dieselben sind jedoch im Ueberschuss der Fällungsmittel sehr leicht unter Bildung von Aluminaten löslich. Chlorammonium und andere Ammoniaksalze zersetzen diese Lösungen unter Abscheidung von Thonerdehydrat schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen.

Barytwasser verhält sich wie die Alkalien. Die Lösung von Baryumaluminat wird ebenfalls durch Ammmoniaksalze unter Abscheidung von Thonerdehydrat zersetzt.

Kohlensaure Alkalien und Ammoniak fällen in der Kälte kohlensäurehaltige Niederschläge; in der Wärme entsteht Thonerdehydrat oder aus schwefelsauren Salzen basisch schwefelsaure Thonerde. Der Niederschlag ist nur wenig löslich in den Fällungsmitteln, und wird beim Kochen vollständig abgeschieden.

Kohlensaurer Baryt bewirkt bereits in der Kälte eine vollständige Fällung von Thonerdehydrat gemengt mit basischem Salz.

Unterschwefligsaures Natron fällt beim Erwärmen ein Gemenge von Schwefel und Thonerdehydrat, während schweflige Säure entweicht. Die Fällung ist vollständig und ihre Beendigung wird durch das Aufhören der schwefligen Säureentwicklung angezeigt.

Phosphorsaures Natron bringt einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde hervor, welcher in Alkalien und Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich ist (Unterschied von Thonerdehydrat). Die alkalischen Lösungen werden durch Chlorammonium, die sauren durch Ammoniak gefällt. Essigsaures Natron bewirkt in sauren Lösungen ebenfalls eine Fällung.

Essigsaure Alkalien sind in der Kälte ohne Einwirkung auf Thonerde-

salze; beim Kochen wird die Thonerde vollständig gefällt, löst sich jedoch in der Kälte ganz oder theilweise wieder auf. Auch ameisensaures Ammoniak und bernsteinsaure Salze fällen die Thonerdesalze in nicht zu verdünnten Lösungen.

Schwefelammonium bringt unter Schwefelwasserstoffentwicklung einen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor.

Thonerdesalze färben Purpurinlösung schön roth. Die Lösung giebt Absorptionsstreifen, welche denen einer durch Magnesia gefärbten Purpurinlösung gleichen, jedoch dadurch von denselben zu unterscheiden sind, dass sie durch Essigsäure nicht zum Verschwinden gebracht werden können.

Wird ein Aluminiumsalz mit salpetersaurem Cobaltoxydul befeuchtet und dann geglüht, so bleibt ein schön blau gefärbter Rückstand.

Enthalten die Thonerdelösungen Zucker, Weinsäure, Citronensäure oder andere nicht flüchtige organische Säuren, so erfolgt durch Ammoniak, die Alkalien, Baryt und durch die kohlensauren Salze derselben keine Fällung, so dass Thonerde in solchen Lösungen erst nach Zerstörung der organischen Substanz zu erkennen ist.

Quantitative Bestimmung des Aluminiums. Dasselbe wird fast ausschliesslich in Form von Thonerde Al_2O_3 bestimmt. Bei Trennungen von anderen Metallen wird es zuweilen als basisch essigsaures oder basisch ameisensaures Salz abgeschieden.

Aluminiumverbindungen mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren z. B. Salpetersäure oder mit organischen Säuren können durch direktes Glühen in Thonerde übergeführt werden. Anwesenheit von Chlorammonium ist dabei ausgeschlossen, weil in diesem Falle ein Theil des Aluminiums als Chlorid verflüchtigt wird. Zur Ausführung werden die festen Salze resp. die vorher eingedampften Lösungen in einem Platintiegel anfangs bei gelinder, später bei aufs höchste gesteigerter Hitze geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Organische Salze werden zuerst in einem bedeckten, später jedoch offenen und schiefliegenden Tiegel geglüht, bis der Rückstand vollständig weiss geworden ist.

Alle in Wasser und Säuren löslichen Aluminiumverbindungen können durch Fällung in Thonerde übergeführt werden. Die in Säuren unlöslichen Verbindungen, wie Korund, geglühte Thonerde etc., sind zuerst aufzuschliessen. Nach ROSE schmilzt man zunächst saures schwefelsaures Kali in einem Platintiegel, bringt auf die erkaltete Masse die fein gepulverte Substanz, und erhitzt wiederum bis zum ruhigen Fliessen des Tiegelinhaltes. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser behandelt und dadurch das Aluminium in Lösung gebracht. Nach MITSCHERLICH wird die zur Analyse bestimmte Substanz mit 6 Thln. conc. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser zwei Stunden in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 210° erhitzt und der Röhreninhalt nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Die Lösungen werden zur Fällung der Thonerde gleichmässig behandelt. Sind organische Substanzen zugegen, so wird die Lösung nach Zusatz von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali in einer Platinschale zum Trocknen verdampft, der Rückstand geschmolzen, mit Wasser aufgeweicht, in einem Becherglas mit Salzsäure behandelt und filtrirt. Zur Fällung wird die mässig verdünnte Lösung in einer Platin- oder Porzellanschale (Glas wird angegriffen) erhitzt, mit einer ziemlich grossen Menge Chlorammoniums versetzt, dann Ammoniak in geringem Ueberschuss zugefügt und so lange bei annähernder Siedetemperatur erhalten, bis das freie Ammoniak vollständig verjagt ist. Zu langsames Erhitzen

ist nicht statthaft, weil in diesem Falle die Flüssigkeit durch Zersetzung des Chlorammoniums in Ammoniak und Salzsäure, sauer wird, wodurch ein kleiner Theil des gefällten Thonerdehydrates wieder in Lösung geht. Die Entfernung des überschüssigen Ammoniak ist deshalb erforderlich, weil das Thonerdehydrat in demselben nicht ganz unlöslich ist.

Das abgeschiedene Thonerdehydrat wird zunächst durch mehrmaliges Dekantiren gewaschen, dann auf dem Filter, am besten unter Anwendung einer Saugpumpe, mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen. Der abgesaugte Niederschlag kann direkt geglüht werden. Der vom Niederschlag nicht berührte Theil des Filters wird so um den anderen gewickelt, dass der Niederschlag von einer mehrfachen Lage reinen Papiers umgeben ist, das Filter in einen schiefliegenden Tiegel fest angedrückt, der Deckel des Tiegels angelehnt, und die Hitze so regulirt, dass man am Rande des Tiegels zu erwärmen beginnt und, nachdem das Filter ruhig und ohne Flamme verkohlt ist, den Brenner bis zum Boden des Tiegels vorrückt. Es wird so lange erhitzt, bis die Kohle vollständig verbrannt ist, dann der Tiegel 5—10 Minuten im Gebläse der beginnenden Weissgluth ausgesetzt und gewogen. Statt den Niederschlag feucht zu verbrennen, kann er auch zuerst vorsichtig getrocknet, und dann mit Filter in einem Tiegel geglüht werden. Ist die zu fällende Aluminium-Lösung schwefelsäurehaltig, so enthält der Niederschlag basische Salze, welche die Schwefelsäure erst bei heller Rothgluth abgeben. Es ist daher in diesem Falle ein Glühen im Gebläse unerlässlich. Kann dasselbe nicht ausgeführt werden, so ist der gut ausgewaschene Niederschlag durch Behandlung mit conc. Salzsäure in Lösung zu bringen und nochmals mit Ammoniak zu fällen; oder es wird in der ursprünglichen Lösung die Schwefelsäure durch Zusatz von salpetersaurem Blei gefällt, im Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und das salpetersaure Salz durch Glühen oder durch Fällung in Thonerde übergeführt. Enthält die Lösung, aus welcher die Thonerde gefällt werden soll, Phosphorsäure oder Kieselsäure, so werden dieselben durch Ammoniak ebenfalls niedergeschlagen und müssen daher vorher entfernt werden (s. die betr. Elemente). Die Trennung des Aluminiums von den anderen Metallen ist bei diesen beschrieben.

A. Weddige.

Ameisensäure*) (Formylsäure, *acidum formicicum*, *acide formique*, *formic acid)* HCO·OH, das Anfangsglied der Reihe der fetten Säuren. Ihren Namen

*) 1) Gmelin, Handb. d. Chem., 4. Aufl. 4, pag. 226; Suppl. 1, pag. 6. — S. a. Neues Handwörterb. 1, pag. 360; Beilstein, Handb. d. org. Ch., pag. 184. 2) Fr. Will, Fror. Not. 7, pag. 141. 3) v. Gorup-Besanez, N. Repert. 4, pag. 29. 4) Ders., Ann. 69, pag. 369. 5) Aschoff, Brandes, Arch. Pharm. 40, pag. 274. 6) Redtenbacher, Ann. 47, pag. 148. 7) Wiggers, Ann. 34, pag. 235. 8) Weppen, Ann. 41, pag. 294. 9) Laurent, Rev. scientif. 10, pag. 126. 10) Will u. Rees, Bot. Zeit. 1875, pag. 713. 11) E. Schmidt, Ber. 10, pag. 835. 12) Cahours u. Demarçay, Compt. rend. 90, pag. 156. 13) Lucius, Ann. 103, pag. 105. 14) Campbel, Chem. Gaz. 1853, pag. 310. 15) v. Bibra, Gmelin, Handb. 4. Aufl. 8, pag. 511, s. a. pag. 704. 16) Scherer, Ann. 69, pag. 196. 17) Pettenkofer, Kastn. Arch. 7, pag. 104. 18) Scheerer, Ann. 69, pag. 257. 19) Fresenius, Journ. pr. Chem. 70, pag. 1. 20) Lehmann, ebend. 65, pag. 457. 21) A. Vogel, N. Repert. Pharm. 16, pag. 161. 22) Krämer u. Grodzki, Ber. 11, pag. 1356. 23) Birnbaum u. Koken, Ber. 8, pag. 83. 24) Kolbe u. Schmitt, Ann. 119, pag. 251. 25) R. Maly, Ann. 135, pag. 118. 26) Roger, Ber. 3, pag. 421. 27) Ders., ebend. 3, pag. 36. 28) Brodie, Ber. 6, pag. 573. 29) Berthelot, Compt. rend. 41, pag. 955; Ann. 97, pag. 125. 30) Merz u. Tibiriça, Ber. 10, pag. 2117; 13, pag. 23, 323 u. 324; Geuther, ebend. 13, pag. 323. 31) Löw, Ber. 13, pag. 324. 32) Berthelot, Compt. rend. 42,

hat die Säure von ihrem Vorkommen in den Ameisen erhalten, von denen schon früh bekannt war, dass sie eine Säure enthalten. SAMUEL FISCHER destillirte diese

pag. 447; GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 46, pag. 218; LORIN, J. 1870, pag. 644; 1875, pag. 505. 33) GEUTHER, Ann. 205, pag. 223. 34) PELOUZE, Ann. chim. phys. 48, pag. 395; GEIGER, Ann. 1, pag. 44. 35) DUMAS, Ann. chim. phys. 56, pag. 115. 36) LIEBIG, Ann. 1, pag. 189; DUMAS, l. c. 37) DUMAS, GMELIN, Handb. 4. Aufl. 4, pag. 902. 38) J. COQUILLION, Ber. 6. pag. 1264. 39) E. LUDWIG, Ann. 162, pag. 52. 40) BOILLOT, Ber. 6, pag. 626. 41) HEINTZ, Ann. 152, pag. 325; HUPPERT, Chem. C.-Bl. 1863, pag. 835. 42) WALLACH u. CLAISEN, Ber. 8, pag. 1237. 43) Zusammenstellung und Literatur in GMELIN, Handb., 4. Aufl. 4, pag. 227. 44) SCHLIEPER, Ann. 59, pag. 1. 45) GUCKELBERGER, Ann. 64, pag. 39. 46) EMMET, GMELIN, 4, pag. 228; v. GROTE u TOLLENS, Ber. 7, pag. 1375. 47) N. BORODULIN, Ber. 6, pag. 1207. 48) ZD. SKRAUP, Ann. 199, pag. 344. 49) TSCHERNIAK, Ber. 8, pag. 114. 50) L. HENRY, Ber. 8, pag. 398. 51) H. T. BROWN, Chem. Soc. J. (2) 10, pag. 578. 52) GEUTHER, Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 445. 53) FITZ, Ber. 12, pag. 474; 13, pag. 1309. 54) PATROUILLARD, Compt. rend. 84, pag. 533. 55) SEEKAMP, Ann. 122, pag. 113. 56) LORIN, Bull. soc. chim. (2) 5, pag. 7 u. 12; 24, pag. 22. 57) Ders., Compt. rend. 82, pag. 752. 58) LIEBIG, Ann. 17, pag 69. 59) BERTHELOT, Ber. 9, pag. 362. 60) LANDOLT, Ann. Suppl. 6, pag. 155. 61) KOPP, Ann. 64, pag. 216. 62) BINEAU, Compt. rend. 19, pag. 769. 63) J. THOMSEN, Ber. 5, pag. 957. 64) PETTERSSON, Ber. 12, pag. 1718; Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 297. 65) J. THOMSEN, POGG. 140, pag. 497. 66) W. OSTWALD, Journ. pr. Ch. (2) 18, pag. 328. 67) LANDOLT, Ann. Suppl. 6, pag. 155. 68) GLADSTONE, Phil. Mag. (4) 36, pag. 311. 69) CARIUS, Ann. 148, pag. 50. 70) ROSCOE, Ann. 125, pag. 319; s. a. CALM, Ber. 12, pag. 614. 71) J. ZIEGLER, KOPP, Jahresb. 1874, pag. 953. 72) DÖBEREINER, Ann. 14, pag. 10; 17, pag. 67; 53, pag. 145. 73) MILLON, Compt. rend. 19, pag. 271. 74) ROSE, POGG. 106, pag. 500. 75) CAZENEUVE, Bull. soc. chim. 32, pag. 277. 76) BERTHELOT, Ann. Suppl. 6, pag. 181. 77) DEBRAY und ST. CLAIRE-DEVILLE, Ber. 7, pag. 1038. 78) N. BUNGE, Ber. 9, pag. 1598. 79) BOURGOIN, Bull. soc. chim. (2) 9, pag. 38. 80) H. JAHN, Monatsh. f. Ch. 1, pag. 679. 81) BERTHELOT, Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 53. 82) HELL u. MÜHLHÄUSER, Ber. 11, pag. 241. 83) HURST, Ann. 126, pag. 67. 84) PORTES u. RUYSSEN, Ber. 9, pag. 1129. 85) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 42, pag. 143. 86) LESCOEUR, Bull. soc. chim. (2) 23, pag. 259; Ber. 8, pag. 343. 87) NAUDIN u. DE MONTHOLON, Ber. 9, pag. 1433. 88) H. SCHRÖDER, Ber. 8, pag. 199. 89) Vergl. bes. V. MEYER, Ber. 3, pag. 112 u. 363; v. RICHTER, ebend. 6, pag. 876; BÖTTINGER, ebend. 7, pag. 1778. 90) BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 24; KOPP, Jahresber. 1873, pag. 76—80. 91) SOUCHAY u. GROLL, Journ. p. Chem. 76, pag. 470. 92) HEUSSER, POGG. 83, pag. 37. 93) KOPP, Jahresber. 1861, pag. 430. 94) H. SCHRÖDER, Ber. 14, pag. 21. 95) R. ANDREASCH, Ber. 12, pag. 973. 96) PELIGOT, Ann. chim. phys. 73, pag. 220. 97) GERHARDT, ebend. (3) 37, pag. 285. 98) D. GERNEZ, Compt. rend. 66, pag. 853. 99) HOPPE-SEYLER, PFLÜGER's Archiv 12, pag. 1. 100) HEINTZ, POGG. 98, pag. 458. 101) A. LIEBEN u. A. ROSSI, Journ. f. p. Chem. (2) 4, pag. 31; Ann. 158, pag. 107; Ber. 4, pag. 416; LINNEMANN u. v. ZOTTA, Ann. 161, pag. 15. 102) FITZ, Ber. 13, pag. 1315. 103) CLARKE u. BREEN, ebend. 12, pag. 1399. 104) CLARKE u. STALLO, ebend. 11, pag. 1505. 105) KRAUT, Ann. 157, pag. 326. 106) P. FRIEDLÄNDER, GROTH's Zeitschr. 3, pag. 180. 107) LADENBURG, Ber. 2, pag. 709. 108) SCHEURER-KESTNER, Ann. chim. phys. (3) 68. pag. 472. 109) R. E. MEYER, das Indium; Leipzig 1868, Ann. 150, pag. 137. 110) CLEVE, GMELIN, Handb. d. anorg. Ch. 6. Aufl. II. 1, pag. 546. 111) M. DELAFONTAINE, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 238. 112) MARIGNAC, ebend., pag. 247. 113) RIBAN, Ber. 9, pag. 1133. 114) GMELIN, Handb. 4. Aufl. 4, pag. 238. 115) BÖDECKER, KOPP, Jahresber. 1860, pag. 17. 116) E. BARFOED, Chem. Centralbl. 1870, pag. 171. 117) PLÖCHL, Ber. 13, pag. 1645. 118) LUCIUS, Ann. 103, pag. 113. 119) KUHLMANN, Compt. rend. 55, pag. 607. 120) CHYDENIUS, Journ. p. Ch. 89, pag. 464. 121) RAMMELSBERG, POGG 59, pag. 34. 122) VOLHARD, Ann. 176, pag. 128. 123) KOPP, POGG. 72, pag. 1 u. 223. 124) KRÄMER u. GRODZKI, Ber. 9, pag. 1928. 125) W. RAMSAY, Chem. soc. J. 35, pag. 463. 126) HENRY, Ber. 6, pag. 742. 127) CAHOURS, Compt. rend. 23, pag. 1071. 128) LÖWIG, KOPP, Jahresber. 1861, pag. 599 129) A. RÉNARD, Ber. 8, pag. 132 u. 182.

Thiere zuerst; die Säure wurde dann von MARGGRAF, ARVIDSON und OEHRN, HERMBSTÄDT und RICHTER genauer untersucht, und ihre eigenthümliche Natur von SUERSEN und GEHLEN gegenüber der Behauptung von FOURCROY und VAUQUELIN, sie sei ein Gemisch von Essigsäure und Aepfelsäure, nachgewiesen. BERZELIUS, GÖBEL, DÖBEREINER, LIEBIG und PELOUZE förderten später durch ihre Arbeiten wesentlich die Kenntniss dieser Säure (1). Synthetisch wurde sie zuerst von BERTHELOT dargestellt (29).

Die Säure kommt ausserordentlich verbreitet in der Natur vor, in Thieren und Pflanzen, in freiem und gebundenem Zustande. Freie z. Th. sehr concentrirte Ameisensäure findet sich in den Ameisen (besonders in *Formica rufa*, aber nicht in den Eiern derselben), in den hohlen Brennhaaren, den Fäces und dem beim Anschneiden ausfliessenden Safte der Processionsraupe (*Bombyx processionea*) und anderer Raupen (2); im Safte und in den Brennhaaren der Brennnessel (3), in den Früchten des Seifenbaumes (*Sapindus saponaria*), sowie den Tamarindenfrüchten (4); in den Nadeln von *Pinus abies* (5); im Kiefernreissig, welcher in Haufen geschichtet mehrere Monate an der Luft gelegen hatte (6). In käuflichem Terpentinöl (7), wahrscheinlich durch Oxydation an der Luft entstanden (8), welchem Processe wohl auch ihr Auftreten im Kiefernreissig zuzuschreiben ist; LAURENT beobachtete die Bildung von krystallisirtem ameisensaurem Blei beim Aufbewahren von Terpentinöl in Bleigefässen (9). Im wässrigen Auszuge von mit Glasstaub gereizten Droserablättern findet sie sich neben höheren Fettsäuren (10). Als Glycerinäther kommt sie im Crotonöl (11), sowie in vielen Fetten (12) vor, wenn auch nur in geringer Menge. Vermuthlich als Salz ist sie in geringer Menge im Guano (13) enthalten; ferner in verschiedenen Organen und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers, im Harn (14), im Gehirn (15), im Fleischsaft (16), im Schweisse, im leukämischen Blute, in der Milzflüssigkeit (15). Freie Ameisensäure findet sich endlich noch in manchen Mineralwässern, so von Prinzhofen bei Straubing (17), von Brückenau (18), von Weilbach (19) und Marienbad (20); im Torfwasser neben Essigsäure und wahrscheinlich auch Buttersäure (21); in den Produkten der trocknen Destillation des Holzes, im rohen Holzessig (22), sowie im Condensationswasser eines Vacuumapparates in einer Zuckerfabrik (23) ist sie ebenfalls nachgewiesen worden.

Ameisensäure bildet sich bei den mannigfachsten chemischen Processen. Durch Reduction der Kohlensäure mittelst Kalium bei Gegenwart von Wasser (24) entsteht ameisensaures Salz, dessgleichen beim Eintragen von Natriumamal-

130) GMELIN, Handb. 4. Aufl. 4, pag. 771. 131) KOPP, Ann. 55, pag. 180; GMELIN, l. c. 132) W. SAJOTSCHEWSKI, KOPP, Jahresber. 1879, pag. 65; über Dampfspannung s. a. DITTMAR, Ann. Suppl. 6, pag. 313. 133) GMELIN, Handb. 4. Aufl. 4, pag. 771; GEUTHER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 652; WANKLYN, Chem. News. 18, pag. 143. 134) CARSTANJEN, Ber. 4, pag. 808. 135) A. SAYTZEFF, Ber. 7, pag. 1650. 136) MALAGUTI, CLOËZ, GMELIN, Handbuch 4. Aufl. 4, pag. 920 u. 922. 137) PIERRE u. PUCHOT, KOPP, Jahresber. 1869, pag. 526. 138) SILVA, Ber. 5, pag. 217. 139) PIERRE u. PUCHOT, KOPP, Jahresber. 1871, pag. 373. 140) KOPP, Ann. 55, pag. 183. 141) CAHOURS u. DEMARÇAY, Compt. rend. 86, pag. 991. 142) A. DEUTSCH, Ber. 12, pag. 115. 143) E. STAPFF, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 185. 144) KAY u. WILLIAMSON, Ann. 92, pag. 346. 145) LADENBURG u. WICHELHAUS, Ber. 1, pag. 33. 146) LADENBURG, Ber. 2, pag. 115. 147) WICHELHAUS, Ber. 3, pag. 2. 148) ROSENTHAL, Ber. 4, pag. 728. 149) LADENBURG, Ber. 5, pag. 752. 150) S. GABRIEL, Ber. 10, pag. 185. 151) BEREND, Ann. 128, pag. 335. 152) A. W. HOFMANN, Compt. rend. 56, pag. 328. 153) BASAROW, Ber. 4, pag. 409. 154) A. W. HOFMANN, Ber. 11, pag. 340. 155) LINNEMANN, KOPP, Jahresber. 1869, pag. 601. 156) WURTZ, KOPP, Jahresber. 1854, pag. 567. 157) A. W. HOFMANN, Ber. 5, pag. 247. 158) GAUTIER, Ann. 149, pag. 158.

gam in kohlensaures Ammon oder von einem Gemenge von Zinkpulver und kohlensaurem Zink in heisse Kalilauge (25); ersetzt man in GROVE'schen Elementen die Salpetersäure durch einen Strom Kohlensäure (26) oder durch Oxalsäure (27), so wird Ameisensäure gebildet, ebenso aus Kohlensäure und Wasserstoffgas durch den Inductionsapparat (28). Feuchtes Kalihydrat absorbirt bei 100° langsam Kohlenoxydgas unter Bildung von ameisensaurem Kali (29); schneller wirkt Natronkalk bei 200° (30). Schwefelkohlenstoff mit Eisenfeile und Wasser auf 200° erhitzt, giebt ebenfalls Ameisensäure (31). Oxalsäure zerfällt, namentlich mit Glycerin oder Mannit gemengt, bei etwa 100° in Kohlensäure und Ameisensäure (32). Chlorkohlensäureäther bei 0° mit Wasser und 3$\frac{0}{0}$ Natriumamalgam behandelt, giebt ziemlich viel Ameisensäure (33). Blausäure zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder starken Mineralsäuren unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak (34). Chloroform, Bromoform und Jodoform mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, geben ameisensaures Salz (35); ebenso verhalten sich Chloral (36) und Trichloressigsäure (37). Ferner entsteht Ameisensäure bei sehr vielen Oxydationsprocessen, wird aber häufig leicht weiter oxydirt, namentlich bei Anwendung von Chromsäure, Braunstein oder Chamaeleon; z. B. Grubengas (Methan) und Luft über eine glühende Platinspirale geleitet, erzeugen Ameisensäure (38), desgleichen Aether oder Alkohol in der Lampe ohne Flamme; ferner Aethylen in conc. Chromsäurelösung geleitet (39), Methylalkohol mit Platinschwamm oder Salpetersäure; Alkohol mit Ozon (40), mit Kali beim Stehen an der Luft, mit Salpetersäure; Glycerin mit Salpetersäure (41); auch Trimethylamin liefert bei der Oxydation Ameisensäure (42). Mit Chromsäure, chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, z. Th. auch mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Zinkchlorid allein destillirt geben sehr viele Substanzen Ameisensäure; namentlich Weinsäure, Schleimsäure, Korksäure, Stärkemehl, Holzfaser, Rohrzucker, Traubenzucker, Gummi (43); Leim (44); Fibrin, Albumin, Caseïn, Leim (45); Benzol (69); Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure allein (46); Invertzucker (47) und Chinin (48) mit Kaliumpermanganat. Von ferneren Bildungsweisen der Ameisensäure sind noch zu erwähnen: Methylnitrolsäure zerfällt beim Erhitzen für sich in Ameisensäure, Untersalpetersäure und Stickstoff: $2CH_2N_2O_3 = 2CH_2O_2 + NO_2 + 3N$, mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und Stickoxydul: $CH_2N_2O_3 = CH_2O_2 + N_2O$ (49); Propargylalkohol giebt beim Erhitzen mit Kalihydrat ameisensaures Kali und Acetylen: $C_3H_3 \cdot OH + KHO = C_2H_2 + CHKO_2$ (50) (die Gleichung ist falsch, auf der rechten Seite fehlen 2 Atome H, entsteht vielleicht Aethylen? E. D.); bei der Elektrolyse einer schwach sauren Lösung von Invertzucker (51) entsteht Ameisensäure, beim Erhitzen von Benzoëäther mit Natriumalkoholat (52); bei manchen Gährungen: aus glycerinsaurem Kalk oder Erythrit (53), und aus essigsaurer Magnesia (54), sowie bei der Zersetzung einer wässrigen Lösung von oxalsaurem Uranoxyd im Sonnenlicht (55).

Zur Darstellung von Ameisensäure sind eine grosse Anzahl Methoden angegeben: durch Destillation von Ameisen, und besonders von Zucker, Stärke, Weinsäure, Holzfaser u. s. w. mit Schwefelsäure allein oder unter Zusatz von Braunstein (1), wobei aber immer zunächst eine verdünnte Säure erhalten wird, die durch Ueberführung in das Natronsalz und Zersetzung dieses mit einem Gemisch von 10 Thn. conc. Schwefelsäure und 2 Thn. Wasser in concentrirterem Zustande erhalten wird. Das beste Verfahren beruht aber auf der Zersetzung der Oxalsäure, welches daher gegenwärtig wohl ausschliesslich angewandt wird. Man

erhitzt gleiche Theile syrupdickes Glycerin und krystallisirte Oxalsäure in einer Retorte auf 90—100° mit der Vorsicht, dass die Kohlensäureentwicklung nicht zu stürmisch wird; lässt dieselbe nach längerer Zeit nach, so fügt man eine neue Quantität Oxalsäure zu dem Rückstande in der Retorte, erhitzt von Neuem und fährt auf diese Weise fort. Dabei geht zuerst eine verdünntere Säure über, während später eine concentrirtere, etwa 56 $\%$ Hydrat enthaltende, folgt. Wendet man anstatt der krystallisirten, entwässerte Oxalsäure an, so beginnt die Zersetzung schon bei 50°, wird aber leicht stürmisch und man erhält als Destillat eine 75 $\%$ Säure (56). Eine Säure von 99 $\%$ kann man durch Destillation eines Gemenges von trocknem ameisensaurem Baryt mit der äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure aus dem Wasserbade gewinnen, wobei nur im Anfange etwas Kohlenoxyd entweicht (57). Das reine Hydrat erhält man am besten durch Zersetzung des vollkommen trocknen Bleisalzes mit trocknem Schwefelwasserstoffgas bei höchstens 130°; das Destillat wird durch Einleiten von trockner Kohlensäure und nachfolgende Rectification von Schwefelwasserstoff befreit (58).

Das reine Ameisensäurehydrat ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende äusserst ätzende Flüssigkeit von stechendem Geruch; unter 0° erstarrt es zu einer blättrigen Krystallmasse, welche bei + 8°6 (59) wieder schmilzt. Siedep. 99°4 bei 746·8 Millim. Barometerstand (60). Spec. Gew. = 1,2227 bei 0° (61). Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Wärmeentwicklung und unter geringer Abnahme der Dichte. Dampfdichte zwischen 111—118°: 2,13 (62), bei 216°: 1,59. Der Dampf ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Die latente Wärme des Dampfes beträgt für die Atomeinheit 694 (PERSON). Die Verbrennungswärme beträgt pro Molekul: 60193^c, die Bildungswärme aus den Elementen: 105124^c (63), die latente Schmelzwärme bei ca. —7°5: 2639^c (64); die Neutralisationswärme in verdünnter wässriger Lösung 13200^c (65). Auf Untersuchungen über die Volumverhältnisse bei der Neutralisation (66), über die Dampfspannungen (67) und die Refractionsäquivalente (68) der Ameisensäure kann hier nur hingewiesen werden.

Die Ameisensäure bildet kein Hydrat, welches nach einfachen Verhältnissen zusammengesetzt, einen constanten Siedepunkt zeigte; vielmehr destillirt jede beliebige Mischung von Säure mit Wasser unter einem bestimmten Drucke ohne Aenderung der Zusammensetzung und siedet daher constant; z. B. (70).

77·5 Th.	Ameisensäurehydrat	+22·5 Th.	Wasser	sieden	bei	107°1	unter	0,760 Barom.
80·0 „	„	+20·0 „	„	„	„	124°1	„	1·350 „
83·2 „	„	+16·8 „	„	„	„	134·6	„	1·830 „

Die Säure löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol, doch bildet sich in der Lösung bald Ameisenäther. Sie wirkt schon in geringer Menge gährungswidrig, ihre Salze dagegen nicht (71).

Die Ameisensäure ist eine leicht oxydirbare Substanz und wirkt daher in vielen Fällen als kräftiges Reductionsmittel. Durch Platinmohr und Platinschwamm wird sie bei Gegenwart von Sauerstoff je nach der Concentration mehr oder weniger rasch zu Kohlensäure und Wasser oxydirt (72); durch Chlor in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt; durch Jodsäure oder Ueberjodsäure wird sie beim Kochen ebenfalls leicht oxydirt, nicht aber bei Gegenwart einer Spur Blausäure (73). Sie reducirt beim Kochen die Oxyde des Silbers und Quecksilbers zu Metall, Quecksilberchlorid zunächst zu Calomel, bei längerem Kochen ebenfalls zu Metall, nicht aber bei Gegenwart von Salzsäure, Chloralkalien oder Essigsäure (74). Gold-, Platin- und Palladiumlösungen werden beim Kochen mit der

freien Säure nicht reducirt, wohl aber durch ameisensaures Natron; Platinoxydul, Platinoxydnatron, sowie auch Platinchlorid werden dagegen durch die freie Säure (letzteres beim Kochen) reducirt. Kupferoxyd wird durch Ameisensäure in ammoniakalischer Lösung erst beim Erhitzen auf 150° zu Kupferoxydul reducirt (75). Durch Kochen mit Hyperoxyden und verdünnter Schwefelsäure wird die Ameisensäure leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydirt; durch Kaliumpermanganat in stark saurer Lösung ziemlich rasch, in alkalischer nicht sofort (76). Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, zerfällt die Ameisensäure leicht und ohne Schwärzung in Kohlenoxyd und Wasser; ähnlich wirkt Chlorschwefel, sowie Oxamid bei 200—250°. Durch Rhodium-, Iridium- und Rutheniummohr wird Ameisensäure unter Wärmeentwicklung in Kohlensäure und Wasserstoff zersetzt: $CH_2O_2 = CO_2 + H_2$ (77). Bei der Elektrolyse liefert Ameisensäure am — Pol: Wasserstoff, am + Pol Kohlensäure mit oder ohne Beimischung von Sauerstoff (78); das Natronsalz giebt am + Pol ebenfalls Kohlensäure und Sauerstoff (79). Wird Ameisensäurehydrat über erhitzten Zinkstaub destillirt, so entstehen Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff, aber keine flüssigen Produkte (80). Beim Erhitzen der Säure mit conc. Jodwasserstoffsäure entstehen nur Kohlenoxyd und Wasser, keine Kohlenwasserstoffe (81). Ameisensäurehydrat mischt sich nicht direkt mit Brom, sondern erst nach Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff; die Mischung krystallisirt nicht in einer Kältemischung, entwickelt aber bei + 10° allmählig viel Kohlensäure und Bromwasserstoff (82). Beim Erhitzen von Ameisensäurehydrat mit Phosphorpentasulfid bilden sich Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd, aber keine Spur einer schwefelhaltigen Säure; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisensaures Blei bei hoher Temperatur entsteht aber ein schön krystallisirender, C, H, S und O enthaltender Körper, der bei 120° schmilzt, später sublimirt, aber nicht Thioformylsäure (LIMPRICHT) ist (83). Mit Cyansäureäthyläther zersetzt sich Ameisensäurehydrat unter Bildung von Aethylformamid (85). Auf ein Titrirverfahren zur Bestimmung der Ameisensäure, welches aber stets viel zu niedrige Werthe ergiebt, kann hier nur hingewiesen werden (84).

Die Ameisensäure ist eine starke Säure und bildet meist schön krystallisirende in Wasser, z. Th. auch in Alkohol lösliche Salze. Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, zersetzt die Carbonate und auch die Acetate theilweise, doch treibt umgekehrt auch Essigsäure die Ameisensäure z. Th. aus (86), und eine Lösung von ameisensaurem Kali verliert bei 80—90° beim Durchleiten von Kohlensäure, weniger von Luft oder Wasserstoff, beträchtliche Mengen Säure (87). Die Salze sind isoster mit den Carbonaten und Sulfaten (88). Lösungs- und Bildungswärmen ameisensaurer Salze hat BERTHFLOT bestimmt (90). Ameisensaures Natron mit den Kalisalzen aromatischer Sulfo- oder Carbonsäuren erhitzt, bildet Carbon-, bez. Di- und Tricarbonsäuren (89). Beim Gühen zersetzen sich die ameisensauren Salze ohne Schwärzung unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser; der Rückstand besteht aus Metall oder Metalloxyd, bez. kohlensaurem Salz. Eine grössere Anzahl ameisensaurer Salze ist untersucht von SOUCHAY und GROLL (91); Krystallmessungen sind ausgeführt von HEUSSER (92), HANDL, ZEPHAROVICH, HAUER (93).

Ameisensaures Ammon, $HCO \cdot ONH_4$, krystallisirt monoklin, schmilzt bei 100° unter Entweichen von etwas Ammoniak, ist in Wasser sehr leicht löslich. Spec. Gew. 1,266 (94). Bei stärkerem Erhitzen, bis 180°, zersetzt es sich hauptsächlich in Formamid und Wasser, neben denen nur geringe Mengen von

Ameisensäure und Wasser auftreten; Blausäure tritt erst über 195° und auch dann nur in Spuren auf (95).

Ameisensaures Kali, HCO·OK, krystallisirt schwierig in rhombischen Säulen, es ist zerfliesslich, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Spec. Gew. 1,908 (94); Schmp. 150° (91).

Ameisensaures Natron, HCO·ONa, krystallisirt wasserfrei in rhombischen Säulen vom Schmp. 200° (91) und spec. Gew. 1·919 (94); auch mit H_2O, verwittert dann aber leicht. In Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Bei stärkerem Erhitzen verwandeln sich die ameisensauren Alkalien unter Entwicklung von Wasserstoff in Oxalate, namentlich bei Gegenwart von Kalihydrat (96). Mit Phosphorpentachlorid oder Benzoylchlorid erhitzt, geben dieselben kein Ameisensäureanhydrid oder Benzoëameisensäureanhydrid, sondern die Ameisensäure zerfällt sogleich in Kohlenoxyd und Wasser (97). Ein Doppelsalz: HCO·ONa $+ CH_3$·CO·ONa $+ 2H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch (102).

Ameisensaures Lithion, HCO·OLi$+H_2O$, krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Spec. Gew. 1·435 (94).

Ameisensaurer Baryt, $(H·CO·O)_2Ba$, bildet rhombische Säulen, in Wasser löslich, in Alkohol nicht. Spec. Gew. 3·212 (94). Mit Chlorschwefel, SCl_2, erhitzt, giebt er Kohlenoxyd, Ameisensäure, schwefelsauren Baryt, Chlorbaryum und Schwefel; bei Gegenwart von Wasser nur die vier letzteren Produkte (100).

Ameisensaurer Strontian, $(HCO·O)_2Sr + 2H_2O$, bildet rhombische, hemiëdrische Krystalle; die rechten und linken Individuen ohne Wirkung auf das polarisirte Licht; auch giebt jede Art der Krystalle beim Umkrystallisiren etwa gleiche Mengen beider Arten (98). Spec. Gew. 2·250, des wasserfreien Salzes: 2·667 (94). In Wasser leicht löslich, in Alkohol nicht.

Ameisensaurer Kalk, $(HCO·O)_2Ca$, krystallisirt rhombisch, ist in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Spec. Gew. 2·015 (94). Seine Lösung mit Cloakenschlamm versetzt, vergährt schnell unter Bildung von Kohlensäure, kohlensaurem Kalk und Wasserstoff (99). Trocken destillirt giebt er unter anderen Produkten Formaldehyd (101).

Ameisensaure Magnesia, $(HCO·O)_2Mg + 2H_2O$, krystallisirt in rhombischen Octaëdern und Prismen, verwittert an der Luft, ist in Alkohol unlöslich.

Ameisensaures Zink, $(HCO·O)_2Zn + 2H_2O$, krystallisirt monoklin, ist in Alkohol unlöslich. Spec. Gew. 2·205, wasserfrei: 2,368 (94, 103). Giebt mit Weingeist auf 200° erhitzt, Ameisenäther (105). Bildet ein Doppelsalz: $(HCO·O)_2Zn + 2(HCO·O)_2Ba + 4H_2O$, isomorph mit dem triklinen, grünlichblauen Doppelsalz: $(HCO·O)_2Cu + 2(HCO·O)_2Ba + 4H_2O$ (106) vom spec. Gew. 2·747 (94).

Ameisensaures Cadmium, $(HCO·O)_2Cd + 2H_2O$, krystallisirt monoklin; spec. Gew. 2·427 (94, 103). Das Doppelsalz: $(HCO·O)_2Cd + (HCO·O)_2Ba$ krystallisirt rhombisch; spec. Gew. 2·724 (103).

Ameisensaures Nickel, $(HCO·O)_2Ni + 2H_2O$, krystallisirt in grünen Nadeln, spec. Gew. 2·1547 (104).

Ameisensaures Kobalt, $(HCO·O)_2Co + 2H_2O$, bildet undeutliche, rothe, in Wasser schwierig, in Alkohol unlösliche Krystalle; spec. Gew. 2,1286 (104).

Ameisensaures Mangan, $(HCO·O)_2Mn + 2H_2O$, krystallisirt monoklin; spec. Gew. 1·947 (94). Giebt ein monoklines Doppelsalz: $(HCO·O)_2Mn + (HCO·O)_2Ba + 2H_2O$ (92), ferner mit essigsaurem Manganoxydul: $Mn_2(C_2H_3O_2)_3(CHO_2) + xH_2O$, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt (107).

Ameisensaures Eisenoxydul, $(HCO \cdot O)_2Fe + 2H_2O$, durch Lösen von Eisen in wässriger Säure erhalten, krystallisirt in hellgrünen, rhombischen Tafeln; in Wasser schwierig, in Alkohol nicht löslich.

Ameisensaures Eisenoxyd, $(HCO \cdot O)_6Fe_2 + H_2O$, wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in wässriger Säure. Es bildet gelbe, zerfliessliche Krystalle; beim Verdampfen der Lösung bei 40° scheidet es sich als gelbes, wasserfreies Pulver ab, beim Kochen tritt dagegen völlige Zersetzung ein unter Abscheidung eines stark basischen Salzes (108). Bildet Doppelsalze mit salpetersaurem Eisenoxyd und mit Eisenchlorid.

Ameisensaures Chromoxyd ist in Wasser mit grüner Farbe löslich.

Ameisensaure Thonerde ist in Wasser leicht löslich, zerfliesslich, schwierig krystallisirbar; die Lösung des reinen Salzes wird beim Kochen nicht gefällt, nur bei Anwesenheit geringer Mengen von Alaun oder schwefelsaurem Kali entsteht ein Niederschlag von basischem Salz, welches sich beim Erkalten wieder löst (LIEBIG).

Ameisensaures Indium bildet kleine, sehr lösliche Krystalle (109).

Die ameisensauren Salze von Cer, Lanthan und Didym sind sehr schwer löslich, in 360, 421, bez. 221 Th. Wasser (110); ameisensaures Terbium ist weiss, amorph, in ca. 30 Th. Wasser löslich; das Philippiumsalz krystallisirt sehr leicht in kleinen glänzenden Prismen, ist weniger löslich als das Yttriumsalz, welches wie das Erbiumsalz erst aus der syrupdicken Lösung wawellitartig krystallisirt (111). Das Ytterbiumsalz, $(HCO \cdot O)_6Yb_2 + 4H_2O$, krystallisirt in Warzen, löst sich in weniger als 1 Th. Wasser (112).

Ameisensaures Kupferoxyd, $(HCO \cdot O)_2Cu + 4H_2O$, bildet hellblaue oder grünlich gelbe monokline Prismen, in 7—8 Th. Wasser löslich, sehr schwer in 80% Alkohol. Spec. Gew. 1,795 (94). Das saure Salz, $(HCO \cdot O)_2Cu + 2CH_2O_2 + 3H_2O$, krystallisirt ebenfalls monoklin. Bildet mit ameisensaurem Baryt ein Doppelsalz (s. o.), ebenso mit ameisensaurem Strontian, $(HCO \cdot O)_2Cu + 2(HCO \cdot O)_2Sr + 8H_2O$, triklin, spec. Gew. 2,132 (94). Mit Wasser auf 170° erhitzt zerfällt das Kupfersalz in krystallinisches Kupfer, Kupferoxydul, Kohlensäure und Wasserstoff, Kohlenoxyd tritt hierbei nicht auf (113).

Ameisensaures Quecksilberoxyd bildet sich beim Auflösen von Quecksilberoxyd in kalt gehaltener concentrirter Säure, welche Lösung beim Verdampfen im Vacuum bei 0° das Salz als körnig krystallinische Masse hinterlässt. Bei der geringsten Erwärmung zerfällt es in Kohlensäure, Ameisensäure und krystallisches ameisensaures Quecksilberoxydul, $(HCO \cdot O)_2Hg_2$, welches schneeweisse, perlglänzende mikroskopische Täfelchen bildet und sich ebenfalls leicht durch Stoss, im Lichte oder durch Erhitzen in Quecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Löslich in 520 Th. Wasser von 17° (114).

Ameisensaures Silberoxyd fällt als farbloses Krystallpulver beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silber und ameisensaurem Natron nieder; es zerfällt äusserst leicht in Silber, Kohlensäure, und Ameisensäure (114).

Ameisensaures Bleioxyd, $(HCO \cdot O)_2Pb$, bildet schöne rhombische Säulen oder Nadeln, vom spec. Gew. 4,56 (115); löst sich in ca. 63 Th. kaltem, 5½ Th. kochendem Wasser, die Lösung verliert beim Kochen einen Theil der Säure. Mit Bleioxyd erwärmt liefert es folgende basische Salze: 1. $(HCO \cdot O)_2Pb + PbO$, farblose, glänzende Nadeln, von stark alkalischer Reaction, in 58,5 Th. kalten

und 10 Thn. kochendem Wasser löslich. 2. $(HCO\cdot O)_2Pb + 2PbO$, dünne, seideglänzende Nadeln, in 25 Thn. kaltem und 7,5 Thn. kochendem Wasser löslich. 3. $(HCO\cdot O)_2Pb + 3PbO$, farblose Nadeln, in 90 Thn. kaltem Wasser löslich. In Alkohol sind alle Salze unlöslich (116). Das neutrale Salz bildet mit essigsaurem Bleioxyd ein in kuglig angeordneten Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer lösliches Doppelsalz, $(C_2H_3O_2)_3(CHO_2)Pb_2 + 2H_2O$, welches über Schwefelsäure nicht, wohl aber bei 50° verwittert. Daher kann man Essigsäure, und Ameisensäure durch die Bleisalze nicht trennen (117). Ein Doppelsalz: $3(HCO\cdot O)_2Pb + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche rhombische Krystalle (118).

Ameisensaures Thalliumoxydul, $HCO\cdot OTl$, bildet sehr leicht lösliche, unter 100° schmelzende Krystalle (119).

Ameisensaures Wismuthoxyd bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ameisensaures Zinnoxydul und Zinnoxyd sind weisse, gallertartige Massen.

Ameisensaure Thorerde, $(HCO\cdot O)_4Th + 4H_2O$, bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche sich in heissem Wasser klar lösen, durch kaltes unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt werden (120).

Ameisensaures Uranoxydul bildet einen grünen Niederschlag, löslich in ameisensaurem Natron (121); das Oxydsalz ist eine amorphe, klebrige Masse.

Ameisensaures Vanadoxyd stellt eine blaue, in Wasser leicht lösliche Salzmasse dar.

Von Aethern der Ameisensäure sind zwei Reihen bekannt: gewöhnliche Ameisenäther, welche dem normalen Säurehydrat, und sogen. Orthoameisenäther, welche einem hypothetischen, dreibasischen Hydrat, $HC(OH)_3$, entsprechen. Erstere sind mit den Fettsäurehydraten isomer.

Ameisensäuremethyläther, $HCO\cdot O\cdot CH_3$, wird am leichtesten erhalten, wenn man Methylalkohol mit Salzsäuregas sättigt und sodann über ameisensauren Kalk destillirt (122). Farblose, nicht besonders angenehm riechende Flüssigkeit; Siedep. 33° (123) bei 760 Millim. Barom.; spec. Gew. 0·9797 bei 15° (124), 0·9482 bei 33° (125). Dampfdichte: 2,084 (DUMAS u. PELIGOT). Unlöslich in Wasser; der Dampf zerfällt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in $CO + CH_3\cdot OH$, nebenbei entstehen auch geringe Mengen $CO_2 + CH_4$ (122.) Mit trocknem Chlorgas behandelt giebt er zunächst die beiden Isomeren: $ClCO\cdot O\cdot CH_3$ (Chlorkohlensäuremethyläther) und $HCO\cdot O\cdot CH_2Cl$ (Siedep. ca. 100°) (126), bis schliesslich im Sonnenlichte der Perchlorameisensäuremethyläther, $Cl\cdot CO\cdot O\cdot CCl_3$ entsteht, eine wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Spec. Gew. 1·724 bei 10°; Siedep. 180—181°. Er ist polymer mit Chlorkohlenoxyd, in welches er sich beim Durchleiten seines Dampfes durch eine auf 340—350° erhitzte Röhre fast völlig verwandelt. Durch heisse conc. Kalilauge wird er kaum angegriffen, mit wässrigem Ammoniak soll er Trichloracetamid geben (?); mit Alkohol giebt er Chlorkohlensäureaethyläther (127).

Ameisensäureaethyläther, $HCO\cdot O\cdot C_2H_5$, entsteht auf mannigfache Weise, durch Digeriren von Alkohol mit Ameisensäurehydrat, oder mit ameisensauren Salzen und Schwefelsäure, durch Zersetzung von Aetheroxalsäure bei Gegenwart von Glycerin (56) oder von Oxaläther mit wasserfreier Oxalsäure (128), durch Destillation von Stärke etc. mit Braunstein und Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol, sowie bei der Elektrolyse von schwefelsäurehaltigem Alkohol (129), während Methylalkohol unter denselben Bedingungen Ameisen-

methyläther giebt. Zur Darstellung destillirt man am besten 7 The. trocknes ameisensaures Natron mit einem wieder erkalteten Gemisch von 6 Thn. 90§ Alkohol und 10 Thn. conc. Schwefelsäure; das Destillat wird mit Kalkmilch von freier Säure befreit und mit Chlorcalcium entwässert (130). Farblose, dünnflüssige angenehm riechende Flüssigkeit von 0·9447 spec. Gew. bei 0° (KOPP), 0·8649 bei 55° (125). Siedep. 55°3 (131); absoluter Siedep. 230° bei einer Dampfspannung von 48·7 Atm. (132). Der Ameisenäther ist in 9 Thn. Wasser löslich; wird in dieser Lösung langsam zersetzt, schneller durch verdünnte Alkalien. Mit metallischem Natrium oder mit Natriumalkoholat erwärmt zerfällt der Aether in Kohlenoxyd und Alkohol; nebenbei entsteht etwas ameisensaures Natron (133); mit Milchsäureäther und Phosphorsäureanhydrid giebt er Isobernsteinsäureäther (134); mit metallischem Zink und Alkyljodüren giebt er höhere, secundäre Alkohole (135). Beim Einleiten von Chlorgas bildet sich zunächst Ameisensäuredichloräthyläther, $HCO \cdot O \cdot C_2H_3Cl_2$, eine nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit von 1·261 spec. Gew., die sich sehr langsam mit Wasser, sehr schnell mit Kalilauge in essigsaures und ameisensaures Kali und Chlorkalium zersetzt. Im Sonnenlichte nimmt dieser Aether noch mehr Chlor auf unter Bildung von Perchlorameisenäther, $ClCO \cdot O \cdot C_2Cl_5$, (identisch mit Perchloressigsäuremethyläther)', einer wasserhellen, erstickend riechenden Flüssigkeit von 1·705 spec. Gew. und Siedep. ca. 200°. Wird durch Wasser oder Kalilauge schnell in Trichloressigsäure, Kohlensäure und Salzsäure zersetzt; der Dampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Trichloracetylchlorid und Chlorkohlenoxyd (136).

Ameisensäurenormalpropyläther, $HCO \cdot O \cdot C_3H_7$, Siedep. 82°·5; spec. Gew. 0·9197 bei 0° (137). Der isomere Isopropyläther siedet bei 67° unter 747 Millim. Barometerstand (138).

Ameisensäureisobutyläther, $HCO \cdot O \cdot C_4H_9$, Siedep. 98°·5; spec. Gew. 0·8845 bei 0°; riecht ziemlich angenehm ätherisch (139).

Ameisensäureisoamyläther, $HCO \cdot O \cdot C_5H_{11}$, riecht obstartig, siedet bei 116°; spec. Gew. = 0·8743 bei 21° (140).

Ameisensäureoctyläther, $HCO \cdot O \cdot C_8H_{17}$, aus entwässerter Oxalsäure und primärem Octylalkohol; Siedep. 195—197° (141).

Die sogen. Orthoameisensäureäther bilden sich bei der Einwirkung von Chloroform auf die Natriumverbindungen der verschiedenen Alkohole; eine Hauptbedingung für die Erzielung einer guten Ausbeute ist völlige Trockenheit der angewandten Materialien.

Orthoameisensäuremethyläther, $HC(O \cdot CH_3)_3$; farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, etwas in Wasser löslich, Siedep. 101—102°; spec. Gew. 0·974 bei 23°; Dampfd. 52·59 bei 100° (142).

Orthoameisensäureäthyläther, $HC(O \cdot C_2H_5)_3$, erhält man am besten aus alkoholfreiem Natriumalkoholat und Chloroform unter absolutem Aether (143); farblose, angenehm riechende Flüssigkeit; Siedep. 145—147°; spec. Gew. 0·8964 (144). Giebt mit Brom Bromäthyl, Kohlensäureäther, Ameisenäther und Alkohol (145); mit wässrigem Ammoniak erhitzt ameisensaures Ammon, mit wässrigem Aethylamin ameisensaures Aethylamin, mit alkoholischem Ammoniak eine Base (146); mit Acetamid hauptsächlich Alkohol und Methenyldiacetyldiamin (147); mit Chloracetyl bei 180° Ameisenäther, Essigäther und Chloräthyl (148); mit Zinkäthyl und Natrium unter anderen Produkten (Propional?) ein Heptylhydrür (Triäthylmethan) (149).

Orthoameisensäurepropyläther, $HC(O \cdot C_3H_7)_3$; Siedep. 196—198°; spec. Gew. 0·879; Dampfd. 95·6 (142).

Orthoameisensäureisobutyläther, $HC(O \cdot C_4H_9)_3$; Siedep. 220—222°; spec. Gew. 0·861; Dampfd. 114·86 (142).

Orthoameisensäureisoamyläther, $HC(O \cdot C_5H_{11})_3$, siedet unter geringer Zersetzung bei 265—267°; spec. Gew. 0·864 (142.)

Eine entsprechende Schwefelverbindung, der Orthothioameisensäureäthyläther, $HC(S \cdot C_2H_5)_3$, entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriummercaptid; er ist eine leicht bewegliche, hellgelbe, widerlich knoblauchartig riechende Flüssigkeit, welche über 200° unter theilweiser Zersetzung destillirt. Giebt mit rauchender Salzsäure Ameisensäure und Mercaptan. (150).

Das Amid der Ameisensäure oder Formamid, $HCO \cdot NH_2$, wird am besten erhalten durch Erhitzen von 2 Thn. ameisensaurem Ammon mit 1 Th. Harnstoff auf 140°, bis kein kohlensaures Ammon mehr entweicht (151). Man kann dasselbe auch erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Ameisenäther (152); es entsteht ferner bei der Destillation von ameisensaurem Natron mit Salmiak, sowie bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von Kaliumcyanat (153). Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei ca. 190° unter Zersetzung in Kohlenoxyd und Ammoniak (s. a. 95) siedet, im Vacuum aber bei 150° unzersetzt destillirt. Mit Wasser und Alkohol leicht, mit reinem Aether nicht mischbar. Durch Natrium wird es unter Explosion zersetzt; wässrige Säuren oder Alkalien zersetzen es unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak. Beim Erhitzen mit Zinknatrium oder Natriumamalgam entwickelt sich der Geruch nach Methylamin; im Rückstande sind Cyanverbindungen (151). Mit P_2S_5 erhitzt scheint es in Thioformamid, $HCS \cdot NH_2$, umgewandelt zu werden, ein dickes gelbes, unangenehm riechendes Oel, welches Bleisalze weiss, auf Zusatz von Kalilauge schwarz fällt, mit Säuren, Schwefelwasserstoff und Ameisensäure, mit Kali Ammoniak liefert (154).

Methylformamid, $HCO \cdot NH(CH_3)$, entsteht bei der Destillation von ameisensaurem Methylamin; eine Flüssigkeit von 190° Siedep. und 1·011 spec. Gew. bei 19° (155).

Aethylformamid, $HCO \cdot NH(C_2H_5)$, entsteht aus Ameisensäurehydrat und Isocyansäureäthyläther (156), aus Isopropionitril und Essigsäure, aus ameisensaurem Aethylamin; die Verbindung von Chloral mit Aethylamin zersetzt sich beim Destilliren in Aethylformamid und Chloroform (157). Farblose Flüssigkeit von 0·967 spec. Gew. bei 2°; Siedep. 199°; in Aether löslich.

Diäthylformamid, $HCO \cdot N(C_2H_5)_2$, aus ameisensaurem Diäthylamin; dicklich, geruchlos, in Aether löslich; Siedep. 175—178°; spec. Gew. 0·908 bei 19° (155).

Isopropylformamid, $HCO \cdot NH(C_3H_7)$, aus Isopropylcarbylamin und Salzsäure; Siedep. 220° (158).

Aethylendiformyldiamid, $C_2H_4(NH \cdot COH)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Aethylendiamin auf Chloral; ein dickflüssiger Syrup, der durch Säuren und Alkalien leicht in Aethylendiamin und Ameisensäure gespalten wird. (157).

E. Drechsel.

Amidine*) nennt man nach Wallach eine Klasse von Basen, welche sich von den Säureamiden ableiten durch Ersatz des Sauerstoffs durch einen zweiwerthigen Ammoniakrest, z. B.

*) 1) Gautier, Jahresber. 1867, pag. 355. 2) Wichelhaus, Ber. 3, pag. 2. 3) A. W. Hofmann, Jahresber. 1858, pag. 354. 4) A. W. Hofmann, Jahresber. 1865, pag. 413, Zeitschr. 1866,





CH_3CONH_2 $\quad$ $CH_3C(=NH)NH_2$

Acetamid $\quad$ Acet- oder Aethenylamidin.

Ist daher XCOOH die Formel einer einbasischen Säure, so ist $XC{=NH \atop -NH_2}$ diejenige eines sich von ihr ableitenden Amidins. Die drei Wasserstoffatome der Ammoniakreste können nun ganz oder theilweise durch Radicale ersetzt sein, so dass die beiden Formeln $XC{=NV \atop -NWY}$ und $XC{=N \atop -NW}{>}Z$ als allgemeine Ausdrücke für zwei Arten von Amidinen einbasischer Säuren gelten können, wenn V, W, Y einwerthig fungirende Radicale bedeuten und Z ein zweiwerthig fungirendes Radical ist.

Was nun zunächst die nach der Formel XC(NV)NWY constituirten Amidine anbetrifft, so hat man dieselben erhalten:

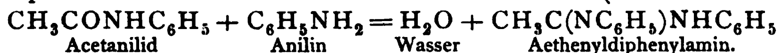
---

pag. 163. 5) WICHELHAUS, Ber. 2, pag. 115. 6) WEITH, Ber. 9, pag. 454. 7) WALLACH u. BUNGERER, Ber. 14, pag. 749, Ann. 214, pag. 232. 8) WALLACH, Ber. 15, pag. 208. 9) LADENBURG, Ber. 10, pag. 1130. 1260. 10) STRECKER, Ann. 103, pag. 325. 11) PINNER u. KLEIN, Ber. 11, pag. 1485. 12) WALLACH u. MEINH. HOFFMANN, Ann. 184, pag. 108. 13) BERNTHSEN, Ann. 184, pag. 358. 14) A. W. HOFMANN, Jahresber. 1865, pag. 413. 15) WALLACH u. MEINH. HOFFMANN, Ann. 184, pag. 90. 16) LIPPMANN, Ber. 7, pag. 541. 17) WALLACH u. LAIBLIN, Ber. 11, pag. 1595. 18) WALLACH u. BLEIBTREU, Ber. 12, pag. 1062. 19) WALLACH, Ber. 15, pag. 208. 20) BIEDERMANN, Ber. 7, pag. 539. 21) BERNTHSEN, Ann. 192, pag. 25. 22) BERNTHSEN, Ann. 192, pag. 38. 23) BERNTHSEN u. TROMPETTER, Ber. 11, pag. 1756. 24) WALLACH u. FASSBENDER, Ber. 9, pag. 1214, Ann. 214, pag. 203. 25) LADENBURG, Ber. 10, pag. 1262. 26) PINNER u. FR. KLEIN, Ber. 11, pag. 1484. 27) WALLACH, Ber. 14, pag. 751, Ann. 214, pag. 230. 28) PINNER u. FR. KLEIN, Ber. 10, pag. 1889. 29) Dieselben, Ber. 11, pag. 6, 30) BERNTHSEN, Ann. 184, pag. 348; 192, pag. 31. 31) BERNTHSEN u. SZYMANSKI, Ber. 13, pag. 917. 32) GERHARDT, Ann. 108, pag. 219. 33) WALLACH u. MEINH. HOFFMANN. 34) LIMPRICHT, Ann. 135, pag. 82. 35) WALLACH u. LIEBMANN, Ber. 13, pag. 506. 36) BERNTHSEN, Ann. 192, pag. 34. 37) A. W. HOFMANN, Jahresber. 1858, pag. 351. 38) BASSETT, Ann. 138, pag. 256. 39 WEITH, Ber. 12, pag. 101. 40) BERNTHSEN, Ann. 192, pag. 4. 41) Ders., Ann. 192, pag. 16. 42) BERNTHSEN, Ann. 184, pag. 355. 43) Ders., Ann. 184, pag. 357. 44) GERHARDT, Ann. 108, pag. 214. 45) WALLACH u. GOSSMANN, Ber. 11, pag. 753, Ann. 214, pag. 209. 46) BERNTHSEN, Ann. 184, pag. 321. 47) Ders., Ann. 184, pag. 342. 48) Ders., Ann. 184, pag. 336. 49) LOHMANN, Ber. 11, pag. 1485. 50) LAUBENHEIMER u. GÖRING, Ber. 13, pag. 2155. 51) KLINGER, Ann. 184, pag. 280. 52) WALLACH u. KAMENSKI, Ber. 13, pag. 520; 14, pag. 162, Ann. 214, pag. 342. 53) WUNDT, Ber. 11, pag. 826; Inauguraldissert. Kiel 1878. 54) HÜBNER, RETSCHY u. RUDOLPH, Ann. 209, pag. 352. 55) LADENBURG, Ber. 8, pag 677. 56) HOBRECKER, Ber. 5, pag. 920. 57) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. 12, pag. 953. 58) LADENBURG, Ber. 10, pag. 1123. 59) H. SALKOWSKI u. RUDOLPH, Ber. 10, pag. 1692. 60) HÜBNER, KRONBERG, TUBBE, Ann. 210, pag. 351, 376. 61) HÜBNER u. FRIEDERICI, Ann. 209, pag. 365. 62) HÜBNER, RETSCHY, STÖVER, SIMON, PICHLER, SENNERWALD, METGER, Ann. 208, pag. 302; 210, pag. 347, 355. 63) HÜBNER, KELBE, C. MEYER, Ann. 208, pag. 316. 64) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. 12, pag. 951. 65) HÜBNER, NIEMEYER, IDE, Ann. 210, pag. 368. 66) HÜBNER, SCHADE, KRISCHE, Ann. 210, pag. 336. 67) HÜBNER, BOYES, Ann. 208, pag. 318. 68) HÜBNER, EBELL, Ann. 208, pag. 328. 69) HÜBNER, LÜDDENS, Ann. 209, pag. 347. 70) HÜBNER, HANEMANN, PLATE, FRICKE, Ann. 210, pag. 328. 71) HÜBNER, BRÜCKNER, HANEMANN, STODDARD, Ann. 210, pag. 337, Ann. 205, pag. 113. 72) HÜBNER, PLATE, Ann. 210, pag. 331. 73) HÜBNER, BRÜCKNER, FRICKE, Ann. 210, pag. 332, Ann. 205, pag. 123. 74) HÜBNER, MENSCHING, Ann. 210, pag. 345. 75) HÜBNER, v. HERFF, Ann. 209, pag. 370. 76) HÜBNER, RUDOLPH, Ann. 209, pag. 373. 77) HÜBNER, v. HERFF, Ann. 209, pag. 376. 78) LELLMANN, Ber. 15, pag. 832. 79) WALLACH u. PANNES, Ann. 214, pag. 208. 80) LELLMANN, Ber. 14, pag. 2512. 81) CLAISEN u. MATTHEWS, Ber. 16, pag. 308. 82) WALLACH u. WUSTEN, Ber. 16, pag. 144. 83) PINNER, Ber. 16, pag. 352. 84) WEDDIGE, Journ. f. pr. Ch. 24, pag. 250.

1. Aus Säureamiden.

a) Der erste Repräsentant dieser Körperklasse, das Acediamin, $CH_3C(NH)NH_2$, wurde von STRECKER durch Einwirkung von Salzsäuregas auf erhitztes Acetamid, CH_3CONH_2, dargestellt. Auch auf andere Amide wirkt Salzsäuregas in analoger Weise ein (WALLACH).

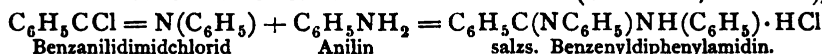
b) Man behandelt ein Gemenge des Säureamides und der Ammoniakbase mit Phosphortrichlorür. Das letztere wirkt wasserentziehend (A. W. HOFMANN), z. B.



$$CH_3CONHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = H_2O + CH_3C(NC_6H_5)NHC_6H_5$$

Acetanilid Anilin Wasser Aethenyldiphenylamin.

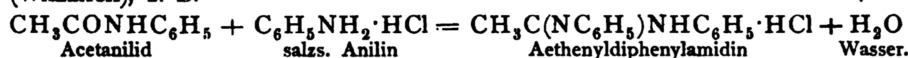
c) Man behandelt die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide entstehenden Amidchloride oder die aus diesen durch Salzsäureaustritt sich bildenden Imidchloride mit Ammoniakbasen (GERHARDT, WALLACH), z. B.



$$C_6H_5CCl = N(C_6H_5) + C_6H_5NH_2 = C_6H_5C(NC_6H_5)NH(C_6H_5)\cdot HCl$$

Benzanilidimidchlorid Anilin salzs. Benzenyldiphenylamidin.

d) Man erhitzt die Säureamide mit dem salzsauren Salz einer Ammoniakbase (WALLACH), z. B.



$$CH_3CONHC_6H_5 + C_6H_5NH_2\cdot HCl = CH_3C(NC_6H_5)NHC_6H_5\cdot HCl + H_2O$$

Acetanilid salzs. Anilin Aethenyldiphenylamidin Wasser.

2. Aus gechlorten Kohlenwasserstoffen, welche drei Chloratome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, durch Behandeln mit Ammoniakbasen (A. W. HOFMANN), z. B.

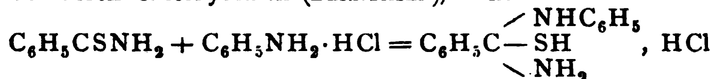


$$CHCl_3 + 2C_6H_5NH_2 = CH(NC_6H_5)NHC_6H_5\cdot HCl + 2HCl$$

Chloroform Anilin salzs. Methenyldiphenylamidin Salzsäure.

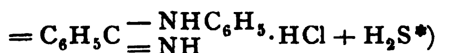
3. Erhält man aus Orthoameisensäureäther beim Behandeln mit Ammoniakbasen Methenylamidine (WICHELHAUS).

4. Aus Thiamiden bei der Einwirkung von Ammoniakbasen (die Reaction kann durch die Anwesenheit von Bleiacetat oder Quecksilberchlorid unterstützt werden) oder deren Chlorhydraten (BERNTHSEN), z. B.



$$C_6H_5CSNH_2 + C_6H_5NH_2\cdot HCl = C_6H_5C\begin{cases}NHC_6H_5\\ SH\\ NH_2\end{cases}, HCl$$

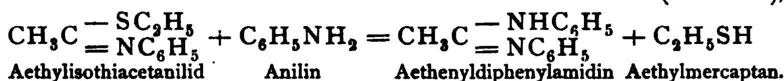
Benzothiamid



$$= C_6H_5C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\ =NH\end{matrix}\cdot HCl + H_2S^{*})$$

salzs. Benzenylphenylamidin Schwefelwasserst.

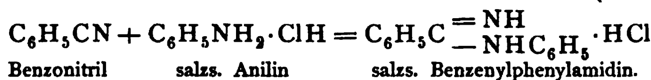
5. Aus den Isothiamiden beim Behandeln mit Ammoniakbasen (WALLACH), z. B.



$$CH_3C\begin{matrix}-SC_2H_5\\ =NC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = CH_3C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\ =NC_6H_5\end{matrix} + C_2H_5SH$$

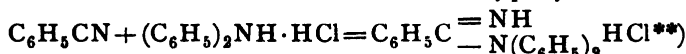
Aethylisothiacetanilid Anilin Aethenyldiphenylamidin Aethylmercaptan.

6. Aus Nitrilen beim Erhitzen mit salzsauren Ammoniakbasen (BERNTHSEN), z. B.



$$C_6H_5CN + C_6H_5NH_2\cdot ClH = C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -NHC_6H_5\end{matrix}\cdot HCl$$

Benzonitril salzs. Anilin salzs. Benzenylphenylamidin.



$$C_6H_5CN + (C_6H_5)_2NH\cdot HCl = C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\ -N(C_6H_5)_2\end{matrix}HCl^{**})$$

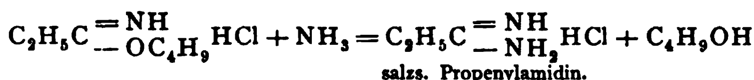
Benzonitril salzs. Diphenylamin salzs. Benzenylisodiphenylamidin.

7. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsaure Imidoäther, Körper, welche man bei der Behandlung von Gemengen von Nitrilen und wasserfreien Alkoholen mit Salzsäuregas erhält (PINNER u. FR. KLEIN), z. B.

---

*) Dass die Reaction nach den gegebenen Gleichungen verläuft, geht aus dem Verhalten der so entstehenden Amidine gegen Schwefelkohlenstoff hervor (s. pag. 524).

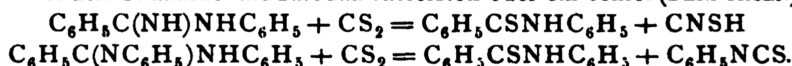
**) $XC\begin{matrix}=N(C_6H_5)\\ -NH(C_6H_5)\end{matrix}$ = Diphenylamidin; $XC\begin{matrix}=NH\\ -N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ = Isodiphenylamidin.



$$C_2H_5C{=NH \atop -OC_4H_9}HCl + NH_3 = C_2H_5C{=NH \atop -NH_2}HCl + C_4H_9OH$$

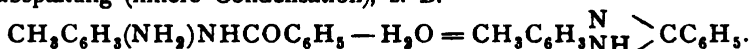
salzs. Propenylamidin.

Die Amidine der Form $XC{=NV \atop -NWY}$ sind einsäurige Basen und zersetzen sich bei der Einwirkung von Wasser oder wasserhaltigem Alkohol mehr oder minder leicht unter Bildung von Säureamiden, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Thiamiden. Doch ist der Verlauf dieser Zersetzungen nicht der Art, dass sich aus demselben ein Schluss auf die Constitution der betr. Amidine ziehen liesse. Hingegen ist wichtig in dieser Hinsicht das Verhalten der Amidine gegen Schwefelkohlenstoff in der Hitze. Dabei tritt an die Stelle des zweiwerthigen Ammoniakrestes ein Schwefelatom, es bilden sich die entsprechenden Thiamide und Rhodanwasserstoff oder ein Senföl (BERNTHSEN), z. B.



$$C_6H_5C(NH)NHC_6H_5 + CS_2 = C_6H_5CSNHC_6H_5 + CNSH$$
$$C_6H_5C(NC_6H_5)NHC_6H_5 + CS_2 = C_6H_5CSNHC_6H_5 + C_6H_5NCS.$$

Die Amidine der Form $XC{=N \atop -NW}{\searrow \atop \nearrow}Z$ bilden sich aus den Orthodiaminen (Meta- und Paradiamine sind unfähig, diese Reaction einzugehen), in welchen ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch ein Säureradical ersetzt ist, durch Wasserabspaltung (innere Condensation), z. B.



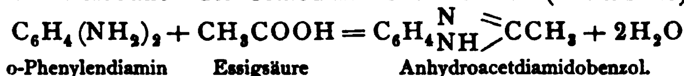
$$CH_3C_6H_3(NH_2)NHCOC_6H_5 - H_2O = CH_3C_6H_3{N \atop NH}{\searrow \atop \nearrow}CC_6H_5.$$

HÜBNER, der die so entstehenden Basen eingehender untersuchte, hat solche Verbindungen Anhydroverbindungen benannt.

Man kann diese Klasse von Amidinen darstellen:

1. Durch Reduction der durch ein Säureradical im NH_2-Rest substituirten Orthonitroamidokörper (HOBRECKER, HÜBNER). So liefert z. B. das Acetorthonitranilid bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Anhydroacetdiamidobenzol. Die zunächst entstehenden gesäuerten Diamine gehen sofort oder doch beim Erwärmen leicht in Anhydrobasen über.

2. Durch Destillation der Orthodiamine mit Säuren (LADENBURG), z. B.



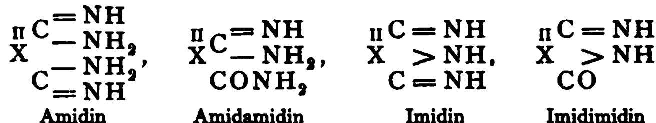
$$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3COOH = C_6H_4{N \atop NH}{\searrow \atop \nearrow}CCH_3 + 2H_2O$$

o-Phenylendiamin Essigsäure Anhydroacetdiamidobenzol.

Die Amidine dieser Art sind gleichfalls einsäurige Basen, jedoch viel beständiger als die Amidine der ersten Art.

Die hier gegebenen Darstellungsmethoden für die Amidine einbasischer Säuren sind solche, welche nachgewiesenermaassen allgemeinerer Anwendbarkeit fähig sind. Einzelne hierher gehörige Körper wurden nach anderen Methoden erhalten. In Betreff derselben sei auf das unten folgende Specielle verwiesen.

Bei den zweibasischen Säuren gestalten sich die Verhältnisse etwas complicirter. Die Formeln

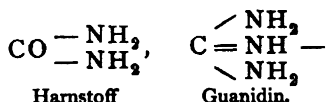


$${}^{\text{II}}_{X}{C{=NH \atop -NH_2} \atop C{-NH_2 \atop =NH}},\quad {}^{\text{II}}_{X}{C{=NH \atop -NH_2} \atop CONH_2},\quad {}^{\text{II}}_{X}{C=NH \atop {>NH \atop C=NH}},\quad {}^{\text{II}}_{X}{C=NH \atop {>NH \atop CO}}$$

Amidin Amidamidin Imidin Imidimidin

sind nach dem oben Auseinandergesetzten ohne Weiteres verständlich. Nur wenige hierher gehörige Körper sind bis jetzt bekannt.

Zwischen den Amidinen der einbasischen und der zweibasischen Säuren stehen diejenigen der Kohlensäure, welche sich vom Carbamid (Harnstoff) ableiten durch Ersatz des Sauerstoffs durch einen Ammoniakrest —



In Betreff dieser Klasse von Amidinen sei auf den Artikel Guanidine verwiesen. Es mag hier gleichzeitig bemerkt werden, dass auch verschiedene andere Körper, welche sicher oder doch sehr wahrscheinlich in die Klasse der Amidine gehören, an anderer Stelle behandelt sind.

Methenylamidin (Methenyldiamin), $CH{-NH_2 \atop =NH}$. Das salzsaure, resp. bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht bei der Einwirkung von Alkohol auf die Verbindungen $CNH \cdot HCl$, $2CNH + 3HCl$ und $2CNH + 3HBr$ von Blausäure mit Salzsäure, resp. von Blausäure und Bromwasserstoffsäure, sowie von absolut alkoh. Ammoniak auf den salzs. Amidoäther $CH{=NH \atop -OC_2H_5} \cdot HCl$ (83). Sehr hygroscopisches, in Alkohol lösliches, bei 81° schmelzendes Salz. Bei 100° zerfällt es nach und nach unter Hinterlassung von Salmiak. Die wässrige Lösung ist neutral, wird aber beim Stehen allmählich sauer. Kali zerlegt die Verbindung in Ammoniak und Ameisensäure.

Die mit Hülfe von löslichen Silbersalzen aus dem salzsauren Salz darzustellenden Salze mit anderen Säuren sind meist zerfliesslich und schwierig krystallisirbar und verhalten sich in der Wärme dem salzsauren Salz analog. — Platinsalz, $(CH_5N_2Cl)_2PtCl_4$. Orangerothe, in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether-Alkohol lösliche Oetaëder und Tetraëder (1, 81). Eine Base von der Zusammensetzung des Methenylamidins, welche nach den vorliegenden Angaben jedoch zweisäurig ist, entsteht auch, wenn man Orthoameisensäureäther, $HC(OC_2H_5)_3$, mit Acetamid, CH_3CONH_2, einige Stunden auf 180° erhitzt, neben Alkohol, Essigester und einem Körper von der Zusammensetzung eines diacetylirten Methenylamidins, $HC{=N(C_2H_3O) \atop -NH(C_2H_3O)}$. Der letztere bildet würfelförmige Krystalle und geht beim Erhitzen mit Wasser in das essigsaure Salz der in Rede stehenden Base über (2).

Methenyl-Dimethylamidin (Dimethylformamidin) (83).

Methenyl-Diphenylamidin (Methenyldiphenyldiamin, Diphenylformamidin), $CH{-NHC_6H_5 \atop =N(C_6H_5)}$, erhält man beim Erhitzen von Chloroform mit Anilin auf 180—190° (3), durch Behandeln eines Gemisches von Formanilid, $HCONHC_6H_5$, und Anilin mit Phosphortrichlorid (4), sowie, wenn man Orthoameisensäureäther, $HC(OC_2H_5)_3$ (5), oder Phenylcarbylamin, C_6H_5NC, mit Anilin erhitzt (6). Der Körper bildet sich ferner bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Formanilid (7), sowie, wenn man Chlorameisensäureester mit diesem Körper in Reaction bringt (80) oder Anilin auf Aethylisothioformanilid einwirken lässt (82). Auch entsteht er, wenn man Anilin auf salzsauren Formidoäther $CH{=NH \atop -OC_2H_5} \cdot HCl$, einwirken lässt (83).

Zu seiner Darstellung erwärmt man Ameisensäure und Anilin zunächst zur Austreibung des Wassers, kocht sodann einige Zeit unter Rückfluss und destillirt schliesslich ab. Das über 250° Uebergehende ist im Wesentlichen Methenyldiphenylamidin (6). Auch entsteht dieses sehr reichlich, wenn man in geschmolzenes Formanilid trockne Salzsäure einleitet (8).

Das Methyldiphenylamidin krystallisirt aus Aether, Alkohol oder Benzol in langen Nadeln vom Schmp. 137—138°.

Platinsalz, $(C_{13}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag (6).

Methenyl-di-o-tolylamidin (Methenylditolyldiamin, $HC{-NH(C_7H_7) \atop =N(C_7H_7)}$. Toluidinhaltiges Formotoluid wird mit Phosphortrichlorid behandelt, oder man erhitzt Formo-o-toluid, $CH_3C_6H_4NH \cdot COH$, unter Rückfluss, destillirt bis 300° ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol oder Toluol um. Glänzende Prismen vom Schmp. 153°. — $(C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ — $C_{15}H_{16}N_2 \cdot Br_2$ (9).

Aethenylamidin (Acediamin), $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NH_2}$. In freiem Zustande nicht bekannt. Das salzsaure Salz, $C_2H_6N_2 \cdot HCl$, bildet sich bei der Einwirkung von trockner Salzsäure auf erhitztes Acetamid. Dabei entweichen neben etwas Acetamid Diacetamid, Essigsäure, Acetylchlorid und wahrscheinlich auch Acetonitril, während das salzsaure Amidin zurückbleibt und durch Aether-Alkohol vom Salmiak getrennt werden kann (10). Dasselbe Salz entsteht jedenfalls auch, wenn der durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in ein Gemenge von Acetonitril und absolutem Alkohol entstehende salzsaure Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak behandelt wird (11). Die aus ihren Salzen in Freiheit gesetzte Base zerfällt alsbald unter Bildung von Essigsäure und Ammoniak.

Das Platinsalz, $(C_2H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in grossen, gelbrothen Krystallen, das schwefelsaure Salz, $(C_2H_6N_2)_2H_2SO_4$, aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen.

Aethenyl-Diäthylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{-NHC_2H_5}{=NC_2H_5}$.

Giebt man 1 Mol. Acetäthylamid, $CH_3CONHC_2H_5$, in kleinen Portionen und unter guter Kühlung zu 1 Mol. Phosphorpentachlorid und befreit das Produkt durch Destillation im Vacuum von den Phosphorverbindungen, so bleibt im Rückstand das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base $C_8H_{15}N_2Cl$, welche mit Aetzkali am Rückflusskühler erhitzt, das Aethenyldiäthylamidin liefert.

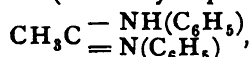
Oelige, bei 165—168° unzersetzt siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche stark basisch riecht und reagirt und die meisten Metallsalze in wässriger Lösung fällt. Ein Ueberschuss löst gefälltes Aluminiumoxydhydrat wieder auf. Beim Kochen mit wässrigem Kali zerfällt das Amidin in Aethylamin und Essigsäure. —

Platinsalz, $(C_6H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, und oxalsaures Salz krystallisiren gut (12).

Aethenyl-Phenylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{-NHC_6H_5}{=NH}$. Die syrupartige Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salzsaures Anilin (15 Grm.) mit Acetonitril, CH_3CN, (5 Grm.) auf 160—170° erhitzt, enthält salzsaures Aethenylphenylamidin. Erhitzt man höher, auf 200—230°, so entsteht eine rothbraune, theilweise erstarrte Masse, welche indessen salzsaures Aethenyldiphenylamidin enthält. Das Aethenylphenylamidin bildet eine stark basische, unbeständige, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Saures oxalsaures Salz, $C_8H_{10}N_2 \cdot H_2C_2O_4$. Fällt aus einer mit Aether versetzten, verdünnten, alkoholischen Lösung in Nadeln aus (13).

Aethenyl-diphenylamidin (Aethenyldiphenyldiamin),



entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Acetanilid, $CH_3CONHC_6H_5$, oder auf ein Gemenge von Acetanilid und Anilin.

Am einfachsten giebt man zu einem Gemisch von 3 Thn. Anilin und 1 Th. Essigsäure vorsichtig unter guter Kühlung 2 The. Phosphortrichlorid. Man erhitzt sodann einige Stunden auf 160°, zieht die Masse mit heissem Wasser aus und fällt nach dem Filtriren das Amidin mit Ammoniak (14).

Aethenyldiphenylamidin bildet sich auch, wenn man Anilin auf Acetanilidimidchlorid, $CH_3CCl=NC_6H_5$ (15), oder auf eine aus dem letzteren entstehende chlorhaltige Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ einwirken lässt, sowie bei der Reaction von Wasser auf einen aus dieser beim Erhitzen sich bildenden chlorfreien Körper ($C_{16}H_{14}N_2$?) (15, 16). Es entsteht ferner, wenn Acetonitril mit salzsaurem Anilin auf 230—240° (s. Aethenylphenylamidin) erhitzt wird (13), bei der Ein-

wirkung von Monochloressigester in alkoholischer Lösung auf Natriumthiacetanilid (17), aus Aethylisothiacetanilid, $CH_3C{-SC_2H_5 \atop =NC_6H_5}$, beim Erhitzen des trocknen salzsauren Salzes desselben, oder wenn man es mit Anilin oder mit salzsaurem Anilin behandelt (18). Auch kann man das in Rede stehende Amidin durch Einleiten von Salzsäuregas in geschmolzenes Acetanilid darstellen oder noch einfacher und glatter, indem man gleiche Theile Acetanilid und Anilinchlorhydrat am Rückflusskühler erhitzt (19).

Das Aethenyldiphenylamidin schmilzt bei 132°, krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln, ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem und in Aether leicht löslich und lässt sich unzersetzt verflüchtigen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird dasselbe kaum angegriffen, dagegen von Schwefelsäure leicht unter Bildung von Sulfanilsäure zersetzt.

Das Aethenyldiphenylamidin liefert ein in breiten Blättern krystallisirendes Dibromid und durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure das salpetersaure Salz des Aethenyldinitrodiphenylamidins, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2\cdot HNO_3$, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von bei 141° schmelzendem Nitranilin zersetzt wird (20). —

Platinsalz, $(C_{14}H_{14}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallinisch, schwer löslich. — Salptersaures Salz, $C_{14}H_{14}N_2\cdot HNO_3$. Scheidet sich ölartig aus und erstarrt bald krystallinisch.

Aethenyl-Isodiphenylamidin, $CH_3C{=NH \atop -N(C_6H_5)_2}$. Acetonitril, CH_3CN, und salzsaures Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH\cdot HCl$, werden 6—8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. (Wendet man höhere Temperatur an, so bildet sich eine Base $C_{14}H_{11}N$). — Prismatische oder tafelförmige, monokline, bei 62—63° schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle. Zersetzt sich leicht beim Zusammenstehen mit Wasser (21). Mit Schwefelkohlenstoff auf 100° erhitzt, liefert das Amidin neben rhodanwasserstoffsaurem Salz Acetodiphenylthiamid.

Platinsalz, $(C_{14}H_{14}N_2\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, hellgelbes, nicht krystallinisches Pulver (22).

Aethenyl-Methyldiphenylamidin. Das Einwirkungsprodukt von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und Methylanilin enthält ein Chlorhydrat der Formel $CH_3C \vdots N_2(CH_3)(C_6H_5)_2\cdot CH_3Cl$ (4).

Aethenyl-Aethyldiphenylamidin, $CH_3C{-N(C_2H_5)(C_6H_5) \atop =N(C_6H_5)}$. Erhitzt man Aethenyldiphenylamidin (s. oben) mit Jodäthyl 5—6 Stunden, so entsteht das Jodhydrat des Aethenyläthyldiphenylamidins. Dieser Körper bildet ein in Wasser unlösliches, nicht alkalisch reagirendes Oel und liefert, mit Jodmethyl auf 100° erhitzt, das Jodmethyladditionsprodukt $[C_2H_3 \vdots N_2(C_2H_5)(C_6H_5)_2]\cdot CH_3J$.

Aethenyl-Triphenylamidin, $CH_3C{-N(C_6H_5) \atop =N(C_6H_5)_2}$. Ein Gemenge von Diphenylamin und Acetanilid wird mit Phosphortrichlorid behandelt (4).

Aethenyl-p-Tolylamidin, $CH_3C{=NH \atop -NHC_7H_7}$, entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Paratoluidin auf Acetonitril. Krystallisirt aus der mit Ligroin versetzten ätherischen Lösung in prismatischen Tafeln vom Schmp. 95,5—96°. Starke Base, nicht sehr luftbeständig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther wenig löslich. Liefert beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Acetothiotoluid.

Oxalsaures Salz, $C_9H_{12}N_2\cdot H_2C_2O_4$. In Wasser und heissem Alkohol leicht lösliche Prismen — Platinsalz, $(C_9H_{12}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. In Wasser ziemlich bedeutend, in Alkohol etwas löslich (23).

Aethenyl-p-Tolylphenylamidin, $CH_3C{=NC_7H_7 \atop -NHC_6H_5}$. Das Imidchlorid des Acet-p-toluids, $CH_3CCl=NC_6H_4CH_3$, liefert beim Erhitzen eine chlorhaltige Base $C_{18}H_{19}ClN_2$,

welche mit Anilin erwärmt das Amidin liefert. Entsteht auch aus dem genannten Imidchlorid beim Behandeln mit Anilin (?). — Schmp. 76°. — $(C_{15}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$ (24).

Aethenyl-Di-p-tolylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC_7H_7}{-NHC_7H_7}$, entsteht wie die entsprechenden phenylirten Amidine beim Behandeln von Essigsäure und Toluidin mit Phosphortrichlorid (4), beim Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Toluidin (13), beim Behandeln des Imidchlorides, $CH_3CCl=NC_6H_4CH_3$, mit p-Toluidin (24), beim Erhitzen von p-Acettoluid mit p-Toluidinchlorhydrat, sowie bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Aethylisothiacetparatoluid, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{-SC_2H_5}{=NC_7H_7}$ (82). Concentrisch gruppirte Nadeln oder Prismen vom Schmp. 120°. — Platinsalz, $(C_{16}H_{18}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. In Wasser schwer löslich.

Aethenyl-Di-o-tolylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC_7H_7}{-NHC_7H_7}$, erhält man, wenn man Orthotoluidin und Eisessig mit Phosphortrichlorid (25) oder das Imidchlorid, $CH_3CCl=NC_6H_4CH_3$ (o) mit o-Toluidin behandelt, sowie bei der Einwirkung dieser Base auf Aethylisothiacet-o-toluid (79, 82). — Nadeln, Schmp. 140,5°.

Aethenyl-o-p-Tolylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC_7H_7\ (p)}{-NHC_7H_7\ (o)}$, Schmp. 140°. — $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC_7H_7\ (o)}{-NHC_7H_7\ (p)}$, Schmp. 142—143° (79, 82).

Aethenyl-Naphtylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NHC_{10}H_7}$. Acetonitril wird mit salzsaurem Naphtylamin zwei Tage auf 160—170° erhitzt. — Gummiartige Masse. Liefert beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff bei 100° Acetonaphtylthiamid, $CH_3CSNHC_{10}H_7$.

Salzsaures Salz. Glänzende in Wasser leicht lösliche Prismen. — Platinsalz. Gelbe Tafeln, in Wasser etwas löslich. — Saures oxalsaures Salz. Kleine, würfelartige Krystalle. — Schwefelsaures Salz, gut ausgebildete Krystalle. — Salpetersaures Salz. Oel (23).

Aethenyl-Naphtyl-p-tolylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC_6H_4CH_3}{-NHC_{10}H_7}$. Produkt der Einwirkung von Naphtylamin auf das Imidchlorid, $CH_3CCl=NC_7H_7$ (24). Schlecht charakterisirter Körper.

Aethenyl-Dinaphtylamidin, $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{-NHC_{10}H_7}{=NC_{10}H_7}$. Chloracetyl und Napthtylamin werden mit Phosphortrichlorid behandelt (4).

Propenylamidin, $C_2H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NH_2}$. Wenn man den salzsauren Imidoäther, welchen man bei der Einwirkung von trockner Salzsäure auf ein Gemenge von Propionitril, C_2H_5CN, und Isobutylalkohol erhält, mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so bildet sich salzsaures Propenylamidin. Lange, an der Luft schnell zerfliessende Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmp. ca. 133°. Conc. Kalilauge scheidet daraus ein nicht erstarrendes Oel ab (26).

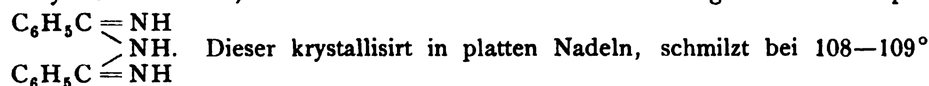
Quintenyl-Diphenylamidin, $C_4H_9C\genfrac{}{}{0pt}{}{-NHC_6H_5}{=NC_6H_5}$. Dargestellt aus Valeriansäure und Anilin mit Hülfe von Phosphortrichlorid. — Schmp. 111°. — Das Platinsalz, $(C_{17}H_{20}N_2\cdot HCl)PtCl_4$, bildet rhombische, in Wasser schwer, in Alkohol fast unlösliche Tafeln (4).

Diäthylamidin der Brenzschleimsäure, $C_4H_3OC\genfrac{}{}{0pt}{}{=N(C_2H_5)}{-NH(C_2H_5)}$. Die beim Behandeln von brenzschleimsaurem Aethylamin mit Phosphorpentachlorid sich bildende Reactionsmasse wird destillirt. Im Rückstand bleibt das salzsaure Salz des Amidins. — Siedep. gegen 240°. Bildet ein in schönen Blättern krystallisirendes Platinsalz, $(C_9H_{14}N_2O\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$ (27).

Benzenylamidin, $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{-NH}{=NH_2}$. Das salzsaure Salz bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den salzsauren Benzimidoisobutyläther, $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OC_4H_9}\cdot HCl$.

Die conc. Lösung desselben wird mit conc. Natronlauge versetzt. Es scheidet sich ein auf der Lösung schwimmendes Oel ab, welches mit Aether vermischt, abgehoben und im Vacuum getrocknet wird. —

Weisse, faserig krystallinische, stark alkalische Masse, welche, obgleich in Wasser nicht leicht löslich, Wasser an der Luft anzieht. In Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Schmp. 75—80°. Verliert bei längerem Aufbewahren Ammoniak; bei höherer Temperatur geht es unter Ammoniakverlust in Kyaphenin und einen anderen stickstoffhaltigen Körper $C_{14}H_{13}N_3$ (?) über. — Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert das Amidin unter Ammoniakabgabe einen Körper



$C_6H_5C{=}NH$ / $>NH$ / $C_6H_5C{=}NH$. Dieser krystallisirt in platten Nadeln, schmilzt bei 108—109° und zeigt sich selbst beim Erhitzen auf 240° noch beständig.

Salzsaures Benzenylamidin, $C_6H_5C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NH_2}}\cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, platten Nadeln, ist in Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Versetzt man eine Lösung desselben (1 Mol.) mit einer solchen von salpetersaurem Silber (2 Mol.) und fügt, nachdem man vom niedergefallenen Chlorsilber abfiltrirt hat, Natronlauge hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag von

Benzenylamidinsilber, $C_6H_5C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=NAg}{-NH_2}}$, einem in Salpetersäure und in Ammoniak äusserst leicht löslichen Körper, welcher sich in feuchtem Zustande selbst im Dunkeln allmählich bräunt.

Platinsalz, $(C_6H_5\cdot C(NH)NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Dicke, gelbrothe, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Prismen (28, 29).

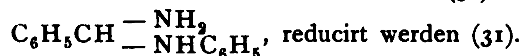
Benzenyl-Aethylamidin, $C_6H_5C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC_2H_5}{-NH_2}}$. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht als dickflüssige, unkrystallisirbare Masse, wenn man Benzenylamidin mit Jodäthyl bei 100° behandelt. — Dicköligе, stark basische Substanz. —

Platinsalz, $[C_6H_5C(NH_2)N(C_2H_5)\cdot HCl)_2PtCl_4$. Dicke Prismen, in heissem Wasser ziemlich leicht, auch in Alkohol löslich. Erweicht bei 95° und ist bei 150° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen (29).

Benzenyl-Phenylamidin, $C_6H_5C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NHC_6H_5}}$, wird in Form des salzsauren Salzes beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Benzothiamid, $C_6H_5CSNH_2$, am Rückflusskühler, oder leichter mit Benzonitril, C_6H_5CN, auf 220—240° erhalten.

In beiden Fällen bildet sich daneben salzsaures Benzenyldiphenylamidin. Man zieht mit wenig kaltem Wasser aus, welches nur salzs. Benzenylmonophenylamidin aufnimmt und fällt die Base mit Ammoniak.

Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, körnigen Krusten oder Warzen. Schmp. 111—112°. In Wasser etwas, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Geht beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 250° in Benzenyldiphenylamidin über, liefert beim Behandeln mit gasförmigem Schwefelwasserstoff bei 120—130° Benzothianilid, $C_6H_5CSNHC_6H_5$, Ammoniak, Benzothiamid und Anilin, beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 100—130° Benzothianilid neben rhodanwasserstoffsaurem Salz (30). Kann zu Phenyl-Benzylidendiamin,



$C_6H_5CH{\genfrac{}{}{0pt}{}{-NH_2}{-NHC_6H_5}}$, reducirt werden (31).

Platinsalz, $(C_{13}H_{12}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. In Wasser und Aether wenig, in Alkohol mehr lösliche Fällung.

Benzenyldiphenylamidin (Benzenyldiphenyldiamin,



$$C_6H_5C{\genfrac{}{}{0pt}{}{-NHC_6H_5}{=NC_6H_5}},$$

entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5CCl = N(C_6H_5)$ (32, 33), von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Benzanilid und salzsaurem Anilin (4), beim Erwärmen von Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, mit Anilin (34) und beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Benzenylmonophenylamidin. Daher findet es sich auch in dem Einwirkungsprodukt von salzsaurem Anilin auf Benzothiamid oder Benzonitril (s. Benzenylphenylamidin). Das Benzenyldiphenylamidin bildet sich ferner bei der Einwirkung von Wasser auf den Imidäther, $C_6H_5C(OC_6H_5) = N(C_6H_5)$ (aus Phenol und Benzanilidimidchlorid) (35). — Prismatische, in Alkohol und Benzol leicht lösliche Nadeln. Schmp. 144°. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff Benzothianilid und Phenylsenföl (36) und bei der Reduction Benzylanilin, $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$ (31).

Salzsaures Salz, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot HCl$. In Wasser schwer lösliche, leicht Salzsäure verlierende Blättchen.

Paramidobenzenyl-Diphenylamidin (Carbotriphenyltriamin), $HN \cdot C_6H_4C{-NHC_6H_5 \atop =NC_6H_5}$, bildet sich neben Rosanilin bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff (37) oder Chlorpikrin, $C(NO_2)Cl_3$ (38), auf Anilin. Wurde früher für ein dreifach phenylirtes Guanidin gehalten, bis WEITH (39) nachwies, dass derselbe Körper auch durch Reduction des durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Paranitrobenzoësäure und Anilin entstehenden nitrirten Amidins erhalten werden kann, sowie dass er, mit Salzsäure auf 155—160° erwärmt, Paramidobenzoësäure liefert. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Krystallisirt aus Alkohol in bei 198° schmelzenden Tafeln.

Salzsaures Salz, $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Salzsäure. — Platinsalz, $(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. In Salzsäure ebenfalls sehr leicht löslich.

Benzenyl-Isodiphenylamidin, $C_6H_5C{=NH \atop -N(C_6H_5)_2}$. Benzonitril und salzsaures Diphenylamin werden 5—6 Tage auf 180—190° erhitzt. Erhitzt man höher, steigert man namentlich die Temperatur auf 230—250°, so bildet sich das salzsaure Salz einer Base $C_{19}H_{13}N$, welche sich auch beim Erhitzen des salzsauren Benzenylisodiphenylamins, sowie von Benzoyldiphenylamin mit Chlorzink bildet und bei 182—183° schmilzt (BERNTHSEN, Ber. 15, pag. 3011). — Das Benzenylisodiphenylamidin bildet, aus Aether oder heissem Ligroin umkrystallisirt, zerbrechliche Tafeln oder flache Prismen vom Schmp. 111,5—112°. In Alkohol und in Benzol leicht, in Aether ziemlich, in Ligroin schwer löslich. Starke Base, zieht Kohlensäure aus der Luft an. Mit Wasser und etwas Salzsäure auf 180° erhitzt, liefert der Körper Benzodiphenylamid, $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$, mit Schwefelwasserstoffgas bei 130—135° behandelt, Benzothiamid, Diphenylamin, Benzodiphenylthiamid und Ammoniak, mit Schwefelkohlenstoff auf 130—140° erhitzt, Benzodiphenylthiamid und Rhodanwasserstoffsäure. Für sich am Rückflusskühler erhitzt, liefert das Amidin Benzonitril und Diphenylamin.

Salzsaures Benzenylisodiphenylamidin, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot HCl$. In Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether kaum löslich. Schmp. 223° unter Zersetzung. — Platinsalz, $(C_{19}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Fällung. — Salpetersaures Salz. Grosse Prismen, in Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmp. 213—215° unter Zersetzung. — Rhodanat. Prismen. Schmp. 202,5—203,5° (40).

Benzenyl-Isodiphenylmethylamidin, $C_6H_5C{=N(CH_3) \atop -N(C_6H_5)_2}$. Benzenylisodiphenylamidin wird mit Jodmethyl auf 120—130° erhitzt. Syrup. Platinsalz, $(C_{20}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, schwer löslich (41).

Benzenyl-p-Tolylamidin, $C_6H_5C{-NHC_7H_7 \atop =NH}$. Benzonitril wird mit salzsaurem p-Toluidin auf 220—240° erhitzt. Neben salzsaurem Benzenylmonotolylamidin bildet sich salzsaures Benzenylditolylamidin. — In Alkohol leicht lösliche Tafeln. Schmp. 99—99,5°. —

Platinsalz, $(C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Fällung. — Nitrat. Zu Nadeln erstarrendes Oel. In Wasser ziemlich leicht, auch in Aether löslich (42).

Benzenyl-Di-p-tolylamidin, $C_6H_5C{=NC_7H_7 \atop -NHC_7H_7}$. Bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des monotolylirten Amidins (s. d.). — Prismen. Schmp. 131°. — Salzsaures Salz. Krystallisirt aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten Prismen oder Nadeln (43).

Benzenyl-Amidotolylamidin, $C_6H_5C{=NH \atop -NHC_6H_3(CH_3)NH_2}$, Hauptprodukt zweitägiger Einwirkung von zweifach salzsaurem α-Toluylendiamin (Schmelzpunkt 99°) auf Benzonitril (im mol. Verhältnis 1:2) bei 180—190° (s. Benzenyltoluylenamidin). — Kleine Nadeln, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmp. 211,5—212°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in das Thiamid $C_6H_5CSNHC_7H_6NH_2$ und Rhodanwasserstoff.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{15}N_3HCl$. Prismatische Tafeln. — Platinsalz, $(C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Dünne, gelbe Blättchen (23).

Benzenyl-Tolenylenamidin, $\begin{matrix} C_6H_5C{=NH \atop -NH} \\ C_6H_5C{-NH \atop =NH} \end{matrix} > C_6H_3(CH_3)$. Bildet sich wie das vorhergehende Amidin, wenn das salzsaure Salz und das Nitril zu gleichen Molekülen in Reaction gebracht werden. — Amorph. —

Salzsaures Salz. Amorph. In kaltem Wasser wenig, in heissem salzsaurem leichter löslich. — Platinsalz, $C_{21}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Fällung (23).

Benzenyl-Naphtylamidin, $C_6H_5C{=NH \atop -NHC_{10}H_7}$. Aus Benzonitril und salzsaurem Naphtylamin durch zweitägiges Erhitzen auf 200°. — Krystallisirt aus Alkohol in Tafeln. Schmp. 141°. Reagirt schwach alkalisch, sublimirbar. Zersetzt sich mit Schwefelkohlenstoff bei 100° unter Bildung von Benzonaphtylthiamid und Rhodanwasserstoff. — Salzsaures Salz: Prismen. — Platinsalz. Concentrisch gruppirte Nadeln. — Oxalat, $C_{17}H_{14}N_2 \cdot H_2C_2O_4$. In kaltem Wasser wenig lösliche Prismen (23).

Benzenyl-Benzolsulfoamidin (Sulfophenylbenzamidin), $C_6H_5C{-NH_2 \atop =N(SO_2C_6H_5)}$, entsteht bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf das Imidchlorid, $C_6H_5CCl=N(SO_2C_6H_5)$, des benzoylirten Benzolsulfamide, $C_6H_5SO_2NHCOC_6H_5$ (44). — Schmp. 139°. Liefert beim Erhitzen Schwefligsäureanhydrid, Benzonitril, Phenylsulfid und etwas Anilin (45). — Behandelt man dasselbe Imidchlorid mit Anilin in ätherischer Lösung, so bildet sich

Benzenyl-Phenylbenzolsulfamidin (Phenylsulfophenyl-Benzamidin), $C_6H_5C{-NHC_6H_5 \atop =N(SO_2C_6H_5)}$. — Schmp. 138—139°. Liefert beim Destilliren neben Phenylsulfid Schwefligsäureanhydrid, Benzonitrit, Diphenylamidin (45). — Lässt man auf das genannte Imidchlorid in Gegenwart von Aether p-Toluidin einwirken, so erhält man

Benzenyl-p-Tolylbenzolsulfoamidin (Tolylsulfophenyl-Benzamidin), $C_6H_5C{-NHC_6H_4CH_3 \atop =N(SO_2C_6H_5)}$. Monokline, bei 145—146° schmelzende Krystalle, welche beim Erhitzen in trockenem Zustande Schwefligsäureanhydrid, Benzonitril und Tolyl-Phenylamin liefern (45).

Phenäthenylamidin, $C_6H_5CH_2C{-NH_2 \atop =NH}$. Behandelt man Phenylacetothiamid, $C_6H_5CSNH_2$, mit Ammoniak, am besten mit einer starken (25 proc.) wässrigen Lösung, so entsteht das schwefelwasserstoffsaure Salz des Amidins, das sich beim Stehen an der Luft in krystallinisch absetzendes unterschwefligsaures Salz verwandelt. Einfacher erhält man das letztere, wenn man die durch wiederholtes längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Benzylcyanid (30 Grm.), Alkohol (45 Grm.) und Ammoniakwasser (15 Grm. vom spec. Gew. 0,9) erhaltene Lösung der Oxydation der Luft aussetzt. Das essigsaure, resp. salzsaure Salz des Amidins entsteht, wenn man ein Gemisch von Phenylacetothiamid und Ammoniak mit Bleiacetat resp. Quecksilberchlorid behandelt. Das sich leicht unter Wasseraufnahme und Ammoniakabgabe zersetzende Amidin wird durch Uebergiessen der trocknen Salze mit concentrirtester Kalilauge in Freiheit gesetzt und das sich abscheidende Oel durch starkes Abkühlen sofort nach seiner Entstehung zum Erstarren gebracht. — Krystallisirt aus wasserfreiem Benzol in Nadeln vom Schmp. 116—117,5°. In Aether wenig, in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Starke Base. Zieht Kohlensäure aus der Luft an und fällt die schweren Metalle aus ihren Lösungen.

Unterswefligsaures Phenäthenylamidin, $(C_8H_{10}N_2)_2 \cdot H_2S_2O_3$. In Aether, Alkohol und kaltem Wasser wenig lösliche Prismen. Fängt bei 150—155° an, sich zu zersetzen und schmilzt bei 197—198°. — Platinsalz, $(C_8H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, Täfelchen. — Saures schwefelsaures Salz, $C_8H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$. Tafeln. Zerfliesslich. — Essigsaures Salz, $C_8H_{10}N_2 \cdot HC_2H_3O_2$. Nadeln. Schmp. 195,5° — Oxalsaures Salz, $(C_8H_{10}N_2)_2H_2C_2O_4$. Prismen oder spitze Nadeln. In Alkohol und Aether schwer löslich (46).

Phenäthenyl-Phenylamidin, $C_6H_5 - CH_2C{-NHC_6H_5 \atop =NH}$. Das unterschwefligsaure Salz entsteht wie dasjenige des zuletzt beschriebenen Amidins aus Anilin und Phenylacetothiamid. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Phenylacetothiamid und salzsaurem Anilin am Rückflusskühler oder von Benzylcyanid mit Anilinchlorhydrat auf 220—240°. — Zersetzt sich in Lösung leicht in Phenylacetamid und Anilin; sublimirt dagegen bei vorsichtigem Erhitzen zum grossen Theile unzersetzt. Schmp. ca. 132—134° (47).

Phenäthenyl-p-Tolylamidin, $C_6H_5 - CH_2 - C{-NHC_7H_7 \atop =NH}$, wird wie das vorhergehende Amidin gewonnen. Prismen. Schmp. 118—119°. — Platinsalz, $(C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Prismen oder Nadeln (48).

Naphtomethenylamidin, $C_{10}H_7C{=NH \atop -NH_2}$. Das salzsaure Salz entsteht, wenn der salzsaure Naphtimdoäther, $C_{10}H_7C{=NH \atop -OC_2H_5} \cdot HCl$, mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit bei 50—60° digerirt wird. — Leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 224—226°. Färbt sich bei Licht- und Luftzutritt schnell roth. Die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base erstarrt im Vacuum und ist sehr unbeständig (49).

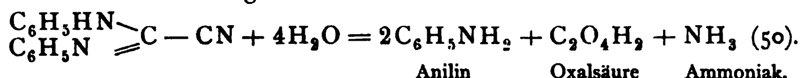
Hydrocyancarbodiphenylimid, ${(C_6H_5)HN \atop (C_6H_5)N}{> \atop =}C - C \equiv N$. Dieses der Cyankohlensäure entsprechende diphenylirte Amidin entsteht, wenn in eine durch Entschwefeln von Sulfoharnstoff mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Benzol frisch*) bereitete Lösung von Carbodiphenylimid, $C{=N(C_6H_5) \atop =N(C_6H_5)}$, gasförmige Blausäure im Ueberschuss eingeleitet und dieselbe mehrtägiger Einwirkung der letzteren ausgesetzt wird, sowie beim Behandeln von Diphenylsulfoharnstoff mit Cyanquecksilber.

Zu seiner Darstellung kocht man 1 Mol. Diphenylsulfoharnstoff in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Cyanquecksilber. Dabei bilden sich als Nebenprodukte Schwefelquecksilber und Blausäure und die Reaction hat ihr Ende erreicht, wenn sich neue Mengen von Schwefelquecksilber

*) Das Carbodiphenylimid erleidet selbst in Benzollösung bei längerem Stehen eine Polymerisation und geht dann die betr. Reaction nicht mehr ein.

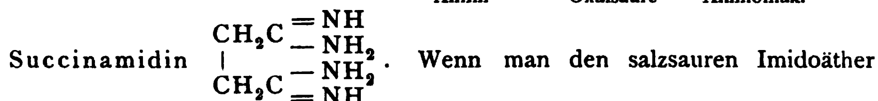
nicht mehr ausscheiden. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt.

Monokline Krystalle. Schmp. 137°. Verbreitet bei stärkerem Erhitzen einen an Isonitrile erinnernden Geruch. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Giebt beim Erwärmen mit concentr. Schwefelsäure eine roth gefärbte Lösung, die auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Giesst man von dieser Lösung einige Tropfen in Wasser und versetzt mit Natronlauge, so erhält man eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit, deren Färbung nach und nach wieder verschwindet. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzt sich der Körper nach der Gleichung:

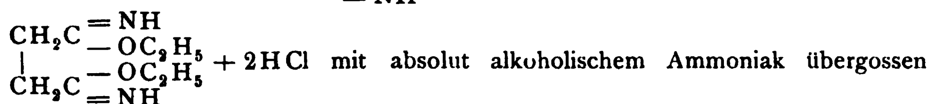


$$\frac{C_6H_5HN}{C_6H_5N} > C - CN + 4H_2O = 2C_6H_5NH_2 + C_2O_4H_2 + NH_3 \quad (50).$$

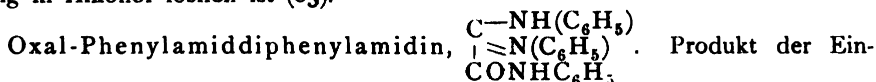
Anilin Oxalsäure Ammoniak.



Succinamidin $\begin{matrix} CH_2C{=NH \atop -NH_2} \\ | \\ CH_2C{-NH_2 \atop =NH} \end{matrix}$. Wenn man den salzsauren Imidoäther



$\begin{matrix} CH_2C{=NH \atop -OC_2H_5} \\ | \\ CH_2C{-OC_2H_5 \atop =NH} \end{matrix} + 2HCl$ mit absolut alkoholischem Ammoniak übergossen längere Zeit stehen lässt, so verwandelt er sich allmählich in mikroskopische kurze, dicke Nadeln von salzsaurem Succinamidin, $C_4H_4(NH)_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Versucht man diese Verbindung aus Wasser umzukrystallisiren, so geht sie über in salzsaures Succinimidin, $\begin{matrix} CH_2 \cdot C{=NH} \\ | \quad\quad > NH \cdot HCl \\ CH_2 \cdot C{=NH} \end{matrix}$, welches aus Wasser in langen, farblosen, glänzenden Blättern krystallisirt und sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich ist (83).



Oxal-Phenylamiddiphenylamidin, $\begin{matrix} C{-NH(C_6H_5) \atop =N(C_6H_5)} \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$. Produkt der Einwirkung von Anilin auf das Amidchlorid, $(COOC_2H_5) \cdot CCl_2NHC_6H_5$, oder das Imidchlorid, $(COOC_2H_5)CCl{:}NC_6H_5$, des Phenyloxaminsäureäthers. — Gelbgrüne Flitter und Blättchen. Schmp. 234—235°. Wenig löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und in Benzol, leicht in diesen Lösungsmitteln in der Hitze. Durch Kochen mit Alkohol und mit Wasser wird der Körper unter Wasseraufnahme in Anilin und Oxanilid gespalten (51).

Campher-Aethylimidäthylimidin, $C_8H_{14}{<}{C=NC_2H_5 \atop CO>NC_2H_5}$, bildet sich, wenn man das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäureäthylimid, $C_8H_{14}{CO \atop CO}{>}NC_2H_5$, entstehende Chlorid mit gasförmigem Aethylamin behandelt; leichter erhält man den Körper bei der Behandlung von 1 Mol. camphersaurem Aethylamin, $C_{10}H_{16}O_4(NH_2C_2H_5)_2$, mit 3 oder besser 4 Mol. Phosphorpentachlorid: $C_{14}H_{30}N_2O_4 - 3H_2O = C_{14}H_{24}N_2O$. Siedep. 285—286°. Spec. Gew. 1,0177 bei 15°. Fast unlöslich in Wasser, löst aber selbst etwas Wasser, das hartnäckig zurückgehalten wird und nur mittelst Natriums entfernt werden kann. Fällt aus Kupfer- und Eisensalzen die Oxyde. Brom wird leicht addirt, mit salpetersaurem Silber giebt die Base eine krystallinische Verbindung. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht salzsaures Aethylamin und Camphersäureäthylimid.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{24}N_2O \cdot HCl$. Krystallinisch, zerfliesslich. — Jodwasserstoff-

saures Salz, $C_{14}H_{24}N_2O \cdot HJ$. Gelbliche in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. — Platinsalz, $(C_{14}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt in büschelförmig gruppirten, vierseitigen, orangerothen Prismen. — Jodäthyladditionsprodukt, $C_{14}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5J$. Lange, dünne Prismen. Schmp. 244—245° unter Zersetzung (52).

Anhydroformyldiamidobenzol (Methenylphenylendiamin), $C_6H_4 \begin{matrix}-NH \\ -N\end{matrix} \!\!>\! CH$. Orthophenylendiamin wird mit Ameisensäure 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wird destillirt. Die Base siedet wenig über 360°. Krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in rhombischen Krystallen. Schmp. 167°.

Salzsaures Salz, $C_7H_6N_2 \cdot HCl + H_2O$. In Wasser leicht löslich; verliert sein Krystallwasser bei 100—110°. — Platinsalz, $(C_7H_6N_2HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Verliert sein Krystallwasser vollständig bei 100°. — Goldsalz, $(C_7H_6N_2 \cdot HCl)AuCl_3$. Krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in federartigen, gelben Krystallen. — Mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, geht der Körper über in Aethylmethenylphenylendiamin-Aethyljodid, $C_6H_4 \begin{matrix}N(C_2H_5) \\ N\end{matrix} \!\!>\! CH \cdot C_2H_5J$. Schmp. 242—243°. Aus Alkohol in octaëdrischen Krystallen ausfallend. In alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, liefert dieser Körper das Trijodid, $C_{11}H_{15}N_2J_3$. Nadeln oder Blättchen. Schmp. 80—81° (53).

Anhydroformyldiamidotoluol (Methenyltoluylendiamin, $CH_3C_6H_3 \begin{matrix}NH \\ N\end{matrix} \!\!>\! CH$. Aus Toluylendiamin (1, 3, 4) und Ameisensäure (s. d. vorhergehende Anhydrobase). Nicht vollständig rein erhalten. Schmp. 98—101°. — Platinsalz, $(C_8H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Prismen (58).

Anhydracetdiamidobenzol (Aethenylphenylendiamin,



entsteht durch Behandlung von Bromnitracetanilid nacheinander mit Zinn und Salzsäure und Natriumamalgam, durch Reduction von Acetorthonitranilid mit Zinn und Eisessig (54), sowie durch Erhitzen von Orthophenylendiamin mit Eisessig (55).

Darstellung. Die gesättigte Lösung von Acetorthonitranilid in Eisessig wird mit der zur Ueberführung in die Amidoverbindung nöthigen Menge Zinn versetzt und die Reaction durch Erhitzen auf 100° unterstützt. Man entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt die Base mit Natronlauge. Das in Lösung bleibende wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen (54). — Oder man kocht o-Phenylendiamin mit Eisessig einige Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann ab (55).

In Aether, in Alkohol und in heissem Wasser sehr leicht löslich. Lange, glänzende Nadeln. Schmp. 175°.

Salzsaures Salz, $C_8H_8N_2 \cdot HCl$. Leicht lösliche Nadeln. — Platinsalz, $(C_8H_8N_2 HCl)_2PtCl_4 \cdot H_2O)$? Orangefarbene Nadeln. — Salpetersaures Salz, $C_8H_8N_2 \cdot HNO_3$. Derbe Nadeln. — Schwefelsaures Salz, $(C_8H_8N_2)_2H_2SO_4$. — Saures schwefelsaures Salz, $C_8H_8N_2 \cdot H_2SO_4$. Zerfliessliche Nadeln (54).

Anhydracetdiamidotoluol, (Aethenyltoluylendiamin), $C_6H_3(CH_3) \begin{matrix}NH \\ N\end{matrix} \!\!>\! CCH_3$, entsteht bei der Reduction von Nitroacetamidotoluol mit Zinn und conc. Salzsäure (56), aus Toluylendiamin (1·3·4) und Eisessig (s. die vorhergehende Anhydrobase). Bildet sich auch beim Erhitzen einer aus dem genannten Diamin und Acetessigester entstehenden Verbindung (s. pag. 15) neben Essigester (57). — Wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich. Schmp. 198—199°.

Platinsalz, $(C_9H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Lange Nadeln (56). — Salpetersaures Salz, $(C_9H_{10}N_2 \cdot HNO_3$. Verfilzte Nadeln. Liefert beim Behandeln mit rother, rauchender Salpetersäure ein in heissem Wasser sehr leicht lösliches Nitroderivat, $C_9H_9(NO_2)N_2 \cdot HNO_3$, welches sich bei 183—185° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen (55) — Aethylderivate, $C_6H_3(CH_3) N_2(C_2H_5)CCH_3$, $3H_2O$. Schmp. unter 30°. — $C_6H_3(CH_3)N_2(C_2H_5)CCH_3$. Schmp. 93°

(cor.) — $C_{11}H_{14}N_2$, HJ, H_2O. Schmp. 141,5—143,5°. — $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$, H_2O. Schmp. 99°. — $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$. Schmp. 95°. — $C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)N_2C_2H_3C_2H_5J_3$. Schmp. 111°. — $C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)N_2 \cdot C_2H_3C_2H_5J$. — $(C_{13}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$. Schmp. 218° (60).

Anhydracetdiamidoxylol (Aethenyldiamidoxylol), $C_6H_2(CH_3)_2N_2H \cdot C_2H_3$. Erhalten aus Nitroacetamidoxylol wie die vorhergehende Anhydrobase. Feste, nicht krystallisirende, unzersetzt über 360° siedende Base. — Das salzsaure Salz, $C_{10}H_{12}N_2HCl$, bildet grosse weisse Nadeln. — $(C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ — $C_{10}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$. — Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die ätherische Lösung der Base entsteht Aethenyldiamidoxylolurethan, $C_{13}H_{16}N_2O_2$. Lange, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln (56). —

Anhydracettriamidobenzol (Aethenyltriamidobenzol, $C_8H_9N_3$. Aus nitrirtem Acetdiamidobenzol (13) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. — Lange, weisse, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln (56). — Beim Behandeln von Triamidobenzol aus Chrysanissäure mit Eisessig entsteht das Acetylderivat $C_6H_3(NH \cdot C_2H_3O)N_2O \cdot C_2H_3 + 2H_2O$ desselben oder eines isomeren Körpers, welches mit Salzsäure behandelt salzsaures Aethenyltriamidobenzol, $[C_6H_3(NH_2)N_2H \cdot C_2H_3] \cdot 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, liefert. Dieses bildet stark glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche in der Wärme leicht Wasser und Salzsäure abgeben (59).

Anhydropropionyldiamidobenzol (Propenylphenylendiamin),



Aus O-Phenylendiamin und Propionsäure (s. die entspr. Methenylverbindung). Schmp. 168,5 bis 169°. $C_6H_4N_2HC_2H_5 \cdot HCl$ — $(C_9H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. — Pikrat, $C_9H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ — $C_9H_9(C_2H_5)N_2 \cdot C_2H_5J_3$ (53).

Anhydrovaleryldiamidotoluol, $CH_3C_6H_3N_2HCC_4H_9$. Aus valerylirtem Metanitroparatoluidin durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure dargestellt. — Schmp. 146—145° (61).

Anhydrobenzdiamidobenzol, $C_6H_4 \cdot N_2HCC_6H_5$. Wird aus Orthonitro-Benzanilid durch Reduction gewonnen.

10 Grm. Benzorthonitranilid werden mit der nöthigen Menge fein gekörnten Zinns gemischt, mit starker Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt und so lange erhitzt, bis das Anilid ganz in Lösung gegangen ist. Man dampft die Lösung ein und behandelt den mit gesättigter Ammoniaklösung angerührten Rückstand mit schwefelhaltigem Schwefelammonium. Die Anhydrobase bleibt ungelöst.

Kleine Nädelchen. In Wasser, Benzol, Chloroform wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol, sowie in Eisessig, aus dem der Körper in Tafeln auskrystallisirt. Schmp. ca. 280°. —

Salzsaures Salz, $C_{13}H_{10}N_2HCl$. In Wasser leicht lösliche lange Nadeln. — Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Aus Nädelchen bestehender Niederschlag. — $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HJ + H_2O$ — $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ — $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HNO_3$. — Trijodid, $C_6H_4N_2H \cdot CC_6H_5 \cdot HJ \cdot J_2$. Grünlichschimmernde Krystallblättchen. — Dimethyl-Anhydrobenzdiamidobenzol-Trijodid, $C_6H_4 \cdot N_2(CH_3)CC_6H_5 \cdot CH_3J_3$. Die Anhydrobase wird mit überschüssigem Jodmethyl 10 Stunden auf 180° erhitzt. — Krystallisirt aus Alkohol in langen rothbraunen, bei 140,5° schmelzenden Nadeln. Aus dieser Verbindung entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung mit einem wässrigen Bleioxydhydratbrei das Monojodid, $C_6H_4 \cdot N_2(CH_3)CC_6H_5 \cdot CH_3J$. — Schmp. 280° — und daraus beim Versetzen einer Lösung mit kochender Kalilauge die Ammoniumbase, $C_6H_4 \cdot N_2(CH_3)CC_6H_5 \cdot CH_3OH$, Schmp. 152°. — Sulfat, $C_{15}H_{15}N_2O \cdot SO_3H + H_2O$. — Nitrat, $C_{15}H_{15}N_2O \cdot NO_2$. — Chlorid, $C_{15}H_{15}N_2Cl + H_2O$. — Platinsalz, $(C_{15}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$. In analoger Weise entstehen die entsprechenden Aethyl- und Amylverbindungen (aus Gährungsamylalkohol): $C_6H_4N_2(C_2H_5)CC_6H_5 \cdot C_2H_5J_3$. Schmp. 154—155°. — $C_6H_4N_2(C_2H_5)CC_6H_5C_2H_5J$. — $C_6H_4N_2(C_2H_5)CC_6H_5 \cdot C_2H_5OH$. Schmp. 132°. — $C_{17}H_{19}N_2Cl$, $2H_2O$ — $(C_{17}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$ — $C_{17}H_{19}N_2O \cdot SO_3H + H_2O$ — $C_6H_4N_2(C_5H_{11})CC_6H_5C_5H_{11}J_3$. Schmp. 111—112°. — $C_6H_4N_2(C_5H_{11})C \cdot C_6H_5C_5H_{11}J$ — $C_6H_4N_2(C_5H_{11})CC_6H_5 \cdot C_5H_{11}OH$. — $C_{23}H_{31}N_2Cl \cdot HCl$, H_2O — $(C_{23}H_{31}N_2Cl)_2PtCl_4$ — $C_{23}H_{31}N_2ONO_2 \cdot HNO_3$ — $C_{23}H_{31}N_2ONO_2$. — Monamyl-Anhydrobenzdiamido

benzol. Man erhält das Jodid, $C_6H_4N_2(C_5H_{11})CC_6H_5 \cdot HJ$, beim Erhitzen der Anhydrobase mit Amyljodid (aus käufl. Amylalkohol) auf 160—180°. Die Base bildet rhombische Tafeln — $C_{18}H_{20}N_2 \cdot HCl$ — $C_{18}H_{20}N_2 \cdot H_2SO_4$, $2H_2O$.

Trägt man das Anhydrobenzdiamidobenzol in starke rauchende Salpetersäure ein, bis diese nichts mehr aufnimmt, so wird durch kaltes Wasser Mononitrobenzdiamidobenzol, $C_{13}H_9N_2 \cdot NO_2$, gefällt. Dieses krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nädelchen, schmilzt bei 196° und geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amidoanhydrobenzdiamidobenzol, $C_{13}H_9N_2 \cdot NH_2$, über. Kleine, in Alkohol leicht, in Wasser kaum lösliche Nädelchen. $C_{13}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$, $2H_2O$ — $C_{13}H_{11}N_3$, $2HCl$ — $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HNO_3$ (62).

Anhydrobenzdiamidotoluol (Benzenyltoluylendiamin), $C_6H_3(CH_3)N_2H \cdot CC_6H_5$, erhält man, wenn man Benzmetamidoparatoluid mit Benzoylchlorid oder auch für sich erhitzt (63), sowie beim Erhitzen von Toluylendiamin (1·3·4) mit Acetophenon auf 180° (64). — Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform. Derbe Krystalle vom Schmp. 240°.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$. Lange Nadeln, leicht in kochendem Alkohol und Wasser löslich, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, sowie in starker Salzsäure. — Schwefelsaures Salz, $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2SO_4$. In Alkohol und kochendem Wasser schwer, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln (63). — Methylderivate, $C_6H_3(CH_3)N_2(CH_3) \cdot CC_6H_5 \cdot CH_3J_3$, Schmp. 101°. — $C_6H_3(CH_3)N_2(CH_3)CC_6H_5 \cdot CH_3J$ — $C_{16}H_{17}N_2 \cdot OSO_3H$ — $C_{16}H_{17}N_2Cl \cdot 2H_2O$ — $(C_{16}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$ — $C_6H_3(CH_3)N_2(CH_3)CC_6H_5 \cdot CH_3OH$, Schmp. 144°. — Dieses Hydroxyd liefert beim Eintragen in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, sowie beim Behandeln mit den aus Arsensesquioxyd und Salpetersäure entstehenden Dämpfen ein Mononitroderivat, $C_{16}H_{17}N_3O_3$. Gelbe Täfelchen, Schmp. 165°. — $(C_{16}H_{16}N_3O_2Cl)_2PtCl_4$. — Reducirt man die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, so entsteht eine Amidoverbindung, deren salzsaures Salz ein unlösliches Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{16}N_2 \cdot NH_2Cl)_2PtCl_4$, bildet.

Aethylderivate, $C_6H_3(CH_3)N_2(C_2H_5)CC_6H_5 \cdot C_2H_5J_3$, Schmp. 128—129°. — $C_6H_3(CH_3)N_2(C_2H_5)CC_6H_5 \cdot C_2H_5J$ — $C_{18}H_{21}N_2OSO_3H$, H_2O — $C_{18}H_{21}N_2Cl$, $HCl(2H_2O?)$ — $(C_{18}H_{21}N_2Cl)_2PtCl_4$ — $C_{18}H_{21}N_2 \cdot OH$, Schmp. 152—153° (65). —

Paratolylanhydrobenzdiamidotoluol, $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix} N - C_6H_4CH_3 \\ N \geqslant CC_6H_5 \end{matrix}$. Die Base entsteht bei der Reduction von mononitrirtem Benzoyldiparatolylamin, $[CH_3 \cdot C_6H_4]_2NCOC_6H_5$, mit Zinn und Salzsäure oder besser mit Zinn und Eisessig. — Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen. Schmp. 165—166°. — Salzsaures Salz, $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HCl$, H_2O. Verliert sein Wasser bei 80° (78).

Reducirt man das mononitrirte Metanitrobenzparatoluid (aus p-Toluidin und Metanitrobenzoychlorid), so entsteht wahrscheinlich Anhydrometamidbenzdiamidotoluol (66).

α-Anhydrobenzdiamidoxylol, $C_6H_2(CH_3)_2N_2HCC_6H_5$. α-Benzoylxylidid (Schmelzpunkt 192°) wird nitrirt und das Mononitroderivat mit Zinn und Eisessig reducirt. — Nadeln. Schmp. 195°. —

Salzsaures Salz, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$. In Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln. — Schwefels. Salz, $(C_{15}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$. In Wasser schwer lösliche mikroskopische Nadeln. — Oxalsaures Salz, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot H_2C_2O_4$. Nadeln, leicht lösl. in Alkohol und Wasser. — Salpetersaures Salz, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$. Leicht lösliche Nadeln (67).

β-Anhydrobenzdiamidoxylol, $C_6H_2(CH_3)_2N_2HCC_6H_5$, entsteht wie die vorhergehende Anhydrobase aus β-Benzxylidid (Schmp. 140°). — Zarte, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmp. 214—215°. — Salzsaures Salz, $C_{15}H_{14}N_2$, $HCl + 3H_2O(?)$. Zarte Nadeln (67).

Anhydrobenzdiamidonaphtalin, $C_{10}H_6N_2HC \cdot C_6H_5$. β-Mononitrobenznaphtylamid. (Schmp. 174,5°) aus Benznaphtylamid (Schmp. 156°) wird mit Zinn und Salzsäure reducirt. Schmp. 210°. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{12}N_2$. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{17}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ (68).

Anhydrobenzdiamidodiphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_3 \cdot N_2HCC_6H_5$. Metanitrobenzparamidodiphenyl (Schmp. 143°) wird mit Zinn und Eisessig reducirt. Schmp. 197—198°. — $C_{19}H_{14}N_2 \cdot HCl$ — $(C_{19}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ — $C_{19}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$ — $(C_{19}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (69).

Anhydrobenzoylamidoäthylenorthoamidophenyläther, $C_2H_4{<}^{NH}_{O\,C_6H_4N}{\gtrless}CC_6H_5$. Beim Behandeln von Orthonitrophenolnatrium mit Aethylenbromid entsteht der Körper $C_2H_4{<}^{Br}_{OC_6H_4NO_2}$, welcher durch alkoholisches Ammoniak in die Verbindung $C_2H_4{<}^{NH_2}_{OC_6H_4NO_2}$ übergeführt wird. Das Benzoylderivat $C_2H_4{<}^{NHCOC_6H_5}_{OC_6H_4NO_2}$ der letzteren geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in die oben genannte Anhydroverbindung über. — Schwach violett gefärbte, glänzende Schuppen. Schmp. 149—151°. Krystallisirt gut aus heissem Benzol und ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser wenig löslich. Starke Base. Die Lösung des schwefelsauren Salzes wird durch Eisenchlorid oder chroms. Kali kirschroth gefärbt (84).

Anhydroparatoluyldiamidobenzol, $C_6H_4N_2HCC_6H_4{\cdot}CH_3$. Orthophenylendiamin (Schmp. 102°) wird mit p-Toluylchlorid behandelt oder besser Toluylorthonitranilid mit Zinn und Salzsäure reducirt. — Aus Alkohol krystallisirte farblose Prismen vom Schmp. 268°. —

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{12}N_2{\cdot}HCl$. In Salzsäure kaum lösliche Nadeln. — Platinsalz, $(C_{14}H_{12}N_2{\cdot}HCl)_2PtCl_4$. Unlöslicher Niederschlag. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2SO_4$ — $C_{14}H_{12}N_2{\cdot}HNO_3$ (70). — Wird die Base oxydirt, indem man sie in Eisessig auflöst, die Lösung in eine solche von 1 Th. Kaliumbichromat in der zur Abscheidung der Chromsäure nöthigen und mit 3 Vol. Wasser verdünnten käuflichen, starken Schwefelsäure giesst und bis zur Grünfärbung kocht, so entsteht, indem die CH_3-Gruppe in COOH übergeführt wird.

Anhydrobenzamidotoluylsäure, $C_6H_4{\cdot}N_2HCC_6H_4COOH$. Krystallisirt aus heissem Wasser in krystallwasserhaltigen, zarten Nadeln vom Schmp. 300°.

Salze der Säure, $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ba$, $6H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. Verliert sein Wasser vollständig bei 170°. — $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ca$, $5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Verliert sein Wasser bei 170°. — $C_{14}H_9N_2O_2K$, $7H_2O$ — $(C_{14}H_9N_2O_2)Ag$. —

Aethylester, $C_{14}H_9N_2O_2C_2H_5$. Schmp. 242—243°. — Wird das Silbersalz in einem einseitig geschlossenen Rohr erhitzt, so destillirt ein Keton, das

Anhydrotoluylketamin, $(C_6H_4N_2HCC_6H_4)_2CO$. Das letztere krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 277° und giebt mit Säuren leicht lösliche Salze. — Salzsaures Salz, $C_{27}H_{18}N_4O$, 2HCl, $2H_2O$. Nadeln. — Platinsalz, $C_{27}H_{18}N_4O{\cdot}2HCl{\cdot}PtCl_4$. Unlöslicher Niederschlag (71).

Anhydrotoluyldiamidotoluol, $C_6H_3(CH_3)N_2HCC_6H_4CH_3$. Aus Toluylnitrotoluid (Schmp. 165—166°), $C_6H_3(CH_3)(NO_2)NH(COC_6H_4CH_3)(1{\cdot}3{\cdot}4)(1{\cdot}4)$ (72).

Anhydrotoluyldiamidoxylol, $C_6H_2(CH_3)_2N_2HCC_6H_4CH_3$. Paratoluylxylidid, $C_6H_3(CH_3)_2NH(COC_6H_4CH_3)$, (Schmp. 139°) wird nitrirt und das bei 187° schmelzende Mononitroderivat reducirt. Schmp. 217° (73).

Anhydrosalicyldiamidobenzol, $C_6H_4N_2HCC_6H_4OH$, Salicylorthonitranilid, $C_6H_4(NO_2)NH(COC_6H_4OH)$, aus 5 Grm. Salicylsäure, 5 Grm. O-Nitranilin und 2 Grm. Phosphorchlorür bereitet, wird mit 3 Mol. fein gekörntem Zinn und starker Salzsäure bei gelinder Wärme reducirt. — Krystallisirt aus Benzol in bei 222,5° schmelzenden Blättchen. In Aether, Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

Salzsaures Salz, $C_{13}H_{10}N_2O$, HCl, H_2O. In Wasser und Alkohol leicht, in starker Salzsäure schwer löslich. — Schwefelsaures Salz, $(C_{13}H_{10}N_2O)_2H_2SO_4$, $4H_2O$, Nadeln, in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich (74).

Anhydroxanilid, $C_6H_4{<}^{N}_{NH}{\geq}C{-}C{\leq}^{N}_{NH}{>}C_6H_4$. Man reducirt Oxorthonitranilid, $C_2O_2(NHC_6H_4NO_2)_2$, mit Eisessig und fein gekörntem Zinn in

der Hitze. — Unzersetzt flüchtig, schmilzt über 300°. Gelbe, in Eisessig leicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwer lösliche Nadeln.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{10}N_4 \cdot 2HCl, 2H_2O$, Nadeln. Wird durch Wasser unter Salzsäureabgabe zersetzt. — Schwefelsaures Salz, $C_{14}H_{10}N_4, H_2SO_4 + 2H_2O$. Platte Nadeln (75).

Anhydroxtoluidid (Anhydroxyloldiamidotoluol) (76).

Base, $C_6H_4N{<}\overset{CO}{\underset{C}{}}{>}C_2H_4$(?), durch Reduction von Succinorthonitranil erhalten (77).

RÜGHEIMER.

Amine und Amide.*) I. Amine. Unter dieser Bezeichnung fasst man eine Klasse von organischen Basen zusammen, welche als Ammoniak betrachtet werden können, dessen Wasserstoff durch ein- oder mehrwerthige organische Radikale ersetzt ist.

Die durch Substitution von einwerthigen Radicalen entstehenden Basen werden Monamine genannt und zerfallen, je nachdem in dem Ammoniak ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff ersetzt sind, in primäre, secundäre und tertiäre Amine, welche auch mit den Namen Amid-, Imid- und Nitrilbasen bezeichnet werden. Z. B.

NH_3 Ammoniak.

NH_2CH_3 Methylamin	$NH_2C_6H_5$ Phenylamin	primär, Amidbase.
$NH(CH_3)_2$ Dimethylamin	$NH(C_6H_5)_2$ Diphenylamin	secundär, Imidbase.
$N(CH_3)_3$ Trimethylamin	$N(C_6H_5)_3$ Triphenylamin	tertiär, Nitrilbase.

Die tertiären Amine der Fettsäurereihe verbinden sich mit den Halogenäthern eines einatomigen Alkohols zu Salzen von substituirten Ammoniumbasen, welche durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in die entsprechenden Ammoniumoxydhydrate übergeführt werden.

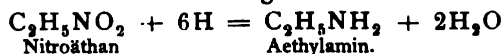
NH_4J Jodammonium	$N(CH_3)_4J$ Tetramethylammoniumjodür.
NH_4OH Ammoniumoxydhydrat	$N(CH_3)_4OH$ Tetramethylammoniumoxydhydrat.

Die tertiären Amine der aromatischen Reihe, z. B. Triphenylamin, sind nicht im Stande Ammoniumbasen zu bilden. Sind jedoch in dem aromatischen Monamin die beiden Wasserstoffatome des Amids durch Radicale der Fettsäurereihe ersetzt, so erfolgt auch hier die Bildung eines Ammoniumsalzes.

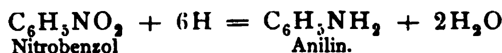
$N\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{(CH_3)_2}$ Dimethylanilin giebt $N\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{(CH_3)_2CH_3J}$ Trimethylphenylammoniumjodür.

Allgemeine Darstellungsmethoden der Monamine.

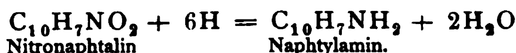
1. Reduction von Nitrokörpern. Sowohl Amine der fetten als auch der aromatischen Reihe sind auf diesem Wege darstellbar.



$$\underset{\text{Nitroäthan}}{C_2H_5NO_2} + 6H = \underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_5NH_2} + 2H_2O$$



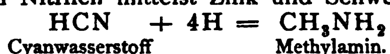
$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 6H = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2} + 2H_2O$$



$$\underset{\text{Nitronaphtalin}}{C_{10}H_7NO_2} + 6H = \underset{\text{Naphtylamin.}}{C_{10}H_7NH_2} + 2H_2O$$

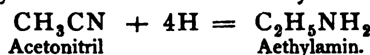
*) 1) PELOUZE u. CAHOURS, Jahresber. 1863, pag. 529. 2) FRIDAU, Ann. 83, pag. 25. 3) LIEBREICH, Ber. 2, pag. 12. BAYER, Ann. 140, pag. 311. 4) HOFMANN, Ber. 12, pag. 992. 5) WURTZ, Ann. Suppl. 7, pag. 89. 6. HOFMANN, Ber. 15, pag. 773.

2. Reduction von Nitrilen mittelst Zink und Schwefelsäure.



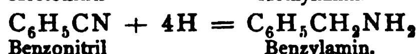
$$HCN + 4H = CH_3NH_2$$

Cyanwasserstoff — Methylamin.



$$CH_3CN + 4H = C_2H_5NH_2$$

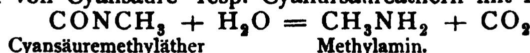
Acetonitril — Aethylamin.



$$C_6H_5CN + 4H = C_6H_5CH_2NH_2$$

Benzonitril — Benzylamin.

3. Kochen von Cyansäure- resp. Cyanursäureäthern mit Alkalien.



$$CONCH_3 + H_2O = CH_3NH_2 + CO_2$$

Cyansäuremethyläther — Methylamin.

4. Einwirkung von Ammoniak auf die Aether unorganischer Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure), vorzüglich auf die Halogenäther. In letzterem Falle werden ausser Salzen des Ammoniaks die Salze von primären, secundären und tertiären Aminen, so wie von substituirten Ammoniumbasen erzeugt.



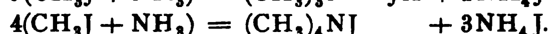
$$1(CH_3J + NH_3) = CH_3NH_2 \cdot JH,$$



$$2(CH_3J + NH_3) = (CH_3)_2NH \cdot JH + NH_4J.$$

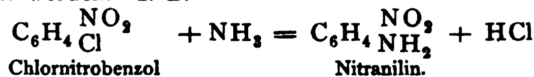


$$3(CH_3J + NH_3) = (CH_3)_3N \cdot JH + 2NH_4J.$$



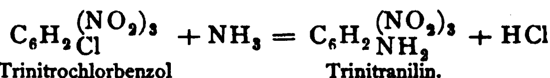
$$4(CH_3J + NH_3) = (CH_3)_4NJ + 3NH_4J.$$

Das Mengenverhältniss der entstehenden Basen scheint von der Natur des Alkoholradicals abhängig zu sein. Es entsteht z. B. bei Anwendung von Jodmethyl hauptsächlich die Ammoniumbase, während bei Jodäthyl die Amidbasen vorherrschen. Die Jodüre von Isoalkoholen liefern mit Ammoniak nur Amid-, keine Ammoniumbasen; diejenigen der secundären Alkohole, geben nur schwierig Nitrilbasen, während die Jodüre tertiärer Alkohole unter Bildung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} zerfallen. Auf die Halogenverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe z. B. C_6H_5Cl, $C_6H_4ClCH_3$ u. s. w. ist Ammoniak ohne Einwirkung. Enthalten jedoch diese Kohlenwasserstoffe ausser einem Halogen die Nitrogruppe NO_2, so kann unter bestimmten Verhältnissen das Halogen gegen Amid ausgetauscht werden. z. B.



$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix} + NH_3 = C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} + HCl$$

Chlornitrobenzol — Nitranilin.



$$C_6H_2\begin{matrix}(NO_2)_3\\Cl\end{matrix} + NH_3 = C_6H_2\begin{matrix}(NO_2)_3\\NH_2\end{matrix} + HCl$$

Trinitrochlorbenzol — Trinitranilin.

5. Einwirkung von Alkalien auf Bromamide:



$$CH_3CONHBr + H_2O = CH_3NH_2 + CO_2 + HBr$$

Acetbromamid — Methylamin.

Eigenschaften der Monamine. Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind dem Ammoniak ähnlich riechende, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Körper, welche sich leicht in Wasser lösen. Die kohlenstoffreicheren Amine sind meist flüssig, selten fest und weniger leicht löslich in Wasser. Die aromatischen Amine sind theils flüssige, theils krystallinische Substanzen, schwer löslich in Wasser. Die Amine sind einsäurige Basen; sie werden aus ihren Salzen durch Alkalien abgeschieden. Die tertiären aromatischen Amine besitzen keinen basischen Charakter.

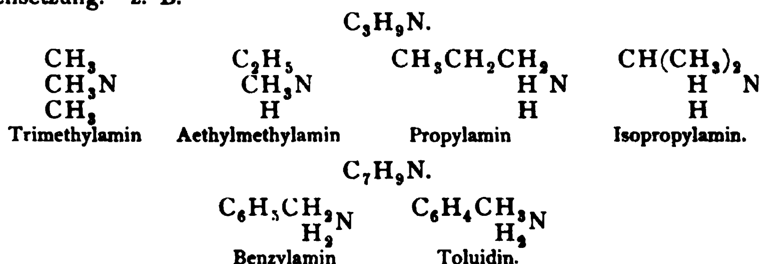
Die substituirten Ammoniumoxydhydrate verhalten sich wie die Alkalien; sie absorbiren Kohlensäure, fällen Metalloxyde, wirken ätzend, verseifen Fette etc. Ihre Salze werden nicht durch Alkalien, jedoch durch feuchtes Silberoxyd zerlegt.

Die Amine sind fast sämmtlich flüchtig mit Wasserdämpfen und unzersetzt destillirbar. Die Oxydhydrate sind mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sondern zerfallen bei der trocknen Destillation. Ihre Haloidsalze verhalten sich ebenso, während die Salze der secundären und tertiären Amine erst bei hoher Tempe-

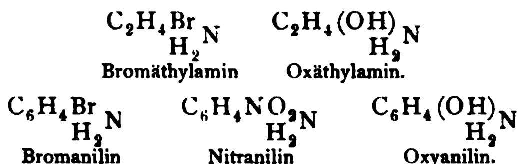
ratur zersetzbar sind. Die hierbei auftretenden Produkte sind verschieden nach der Natur der in den Basen enthaltenden Radicale.

Die Jodverbindungen der Ammoniumbasen vermögen sich direkt mit Jod zu Polyjodiden zu vereinigen.

Isomerien. Isomere Amine entstehen durch Eintritt einer gleichen Anzahl isomerer Radicale in das Ammoniak oder durch Substitution einer ungleichen Anzahl von Wasserstoffatomen desselben durch Radicale verschiedener Zusammensetzung. z. B.



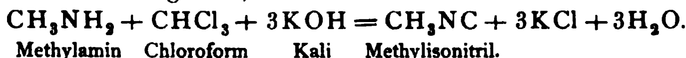
Substitutionsprodukte der Amine. Dieselben werden durch Eintritt einatomiger Elemente oder Radicale an Stelle des Wasserstoffs im Radical erhalten. z. B.



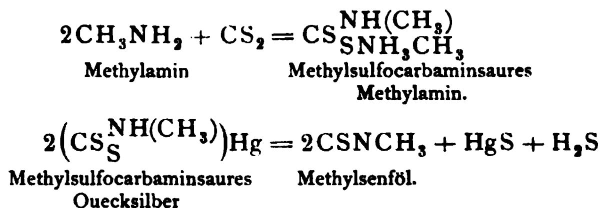
Die Substitutionsprodukte der fetten Amine sind nur wenig, diejenigen der aromatischen meist sehr ausführlich untersucht. Die sehr verschiedenartigen Darstellungsmethoden sind bei den einzelnen Aminen beschrieben.

Erkennung der Amine. Primäre Amine vereinigen sich mit drei, secundäre mit zwei Molekülen, tertiäre mit einem Molekül Jodmethyl.

Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali und Chloroform werden primäre Amine in Isonitrile übergeführt, welche an ihrem Geruch leicht erkennbar sind:

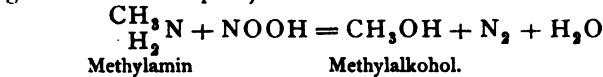


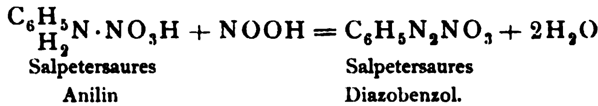
Wird ein primäres Monomin mit der gleichen Menge Alkohol und Schwefelkohlenstoff so lange erhitzt, bis ein Theil des ersteren verdunstet ist, und das dabei entstandene carbaminsaure Salz mit wässerigem Quecksilberchlorid oder besser mit Eisenchlorid erwärmt, so tritt der charakteristische Geruch eines Senföles auf:

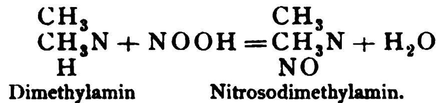


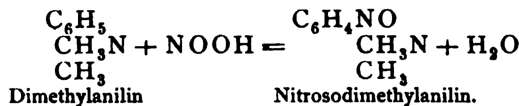
Salpetrige Säure führt primäre Amine der Fettsäurereihe in die correspondirenden Alkohole, diejenigen der aromatischen je nach den Bedingungen des Versuchs, in Diazokörper oder Phenole über. In den secundären Aminen beider

Reihen bewirkt die Säure eine Substitution des Amidwasserstoffes durch Nitrosyl (N O)' (Bildung von Nitrosaminen), während in den tertiären aromatischen Aminen der Wasserstoff des aromatischen Radicals durch dieselbe Gruppe ersetzt wird (Bildung von Nitrosokörpern).

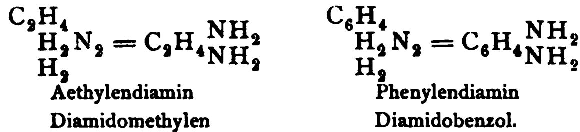


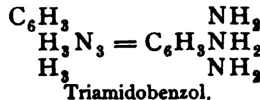




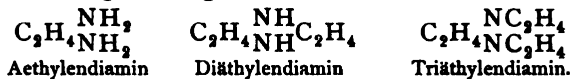


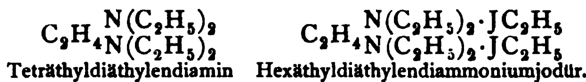
Diamine und Triamine. Ist der in das Ammoniak eintretende Atomcomplex zwei- oder dreiwerthig, so ersetzt er je 2 oder 3 Atome Wasserstoff in 2, resp. 3 Molekülen Ammoniak, d. h. er verbindet sich mit einer seiner Werthigkeit entsprechenden Anzahl von Amiden $(NH_2)'$. Die so entstehenden primären Basen werden Diamine und Triamine oder Di- und Triamidoverbindungen genannt.

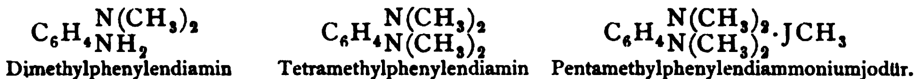




Der Amidwasserstoff kann auch in diesen Aminen durch ein- und zweiwerthige Radicale unter Bildung von sekundären und tertiären Basen ersetzt werden, welche letzteren durch Aufnahme von 1 oder 2 Mol. eines Alkyljodürs in Ammoniumverbindungen übergehen.





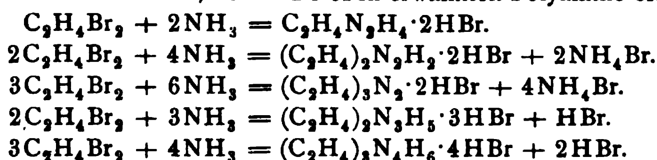


Die Diamine der Fettreihe haben ausserdem, analog den Glycolen die Eigenschaft, sogen. Polyamine zu bilden, indem 2 oder mehrere Moleküle des Diamins sich unter Verlust von Ammoniak vereinigen z. B.



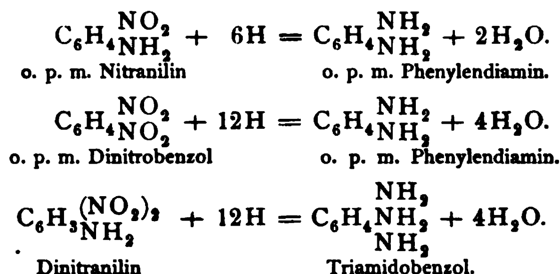
Die Darstellungsmethoden der Di- und Triamine entsprechen im Allgemeinen

denen der Monamine. Die Salze von Diaminen der Fettsäurereihe (Triamidoverbindungen dieser Reihe sind bis jetzt nicht bekannt) entstehen durch Einwirkung von Dihalogenderivaten zweiwerthiger Radicale z. B. von Aethylenbromid auf Ammoniak. Es werden bei diesem Process nicht nur primäre, sondern auch secundäre und tertiäre Basen, sowie die eben erwähnten Polyamine erhalten, z. B.



$$C_2H_4Br_2 + 2NH_3 = C_2H_4N_2H_4 \cdot 2HBr.$$
$$2C_2H_4Br_2 + 4NH_3 = (C_2H_4)_2N_2H_2 \cdot 2HBr + 2NH_4Br.$$
$$3C_2H_4Br_2 + 6NH_3 = (C_2H_4)_3N_2 \cdot 2HBr + 4NH_4Br.$$
$$2C_2H_4Br_2 + 3NH_3 = (C_2H_4)_2N_3H_5 \cdot 3HBr + HBr.$$
$$3C_2H_4Br_2 + 4NH_3 = (C_2H_4)_3N_4H_6 \cdot 4HBr + 2HBr.$$

Die aromatischen Di- und Triamine werden durch Reduction von aromatischen Nitromonaminen oder von Di- und Trinitroderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe darstellt.



$$C_6H_4{NO_2 \atop NH_2} + 6H = C_6H_4{NH_2 \atop NH_2} + 2H_2O.$$
o. p. m. Nitranilin — o. p. m. Phenylendiamin.

$$C_6H_4{NO_2 \atop NO_2} + 12H = C_6H_4{NH_2 \atop NH_2} + 4H_2O.$$
o. p. m. Dinitrobenzol — o. p. m. Phenylendiamin.

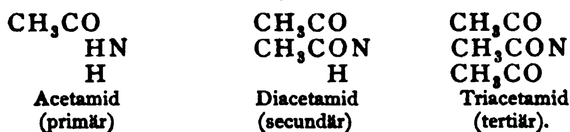
$$C_6H_3{(NO_2)_2 \atop NH_2} + 12H = C_6H_4{NH_2 \atop {NH_2 \atop NH_2}} + 4H_2O.$$
Dinitranilin — Triamidobenzol.

Die Diamine sind zweisäurige, die Triamine zwei- oder dreisäurige Basen. In ihren Eigenschaften und Umwandlungen gleichen sie im Allgemeinen den Monaminen. In Bezug auf gewisse, besonders den aromatischen Diaminen eigenthümliche Reactionen (Einwirkung von salpetriger Säure, von Anhydriden organischer Säuren etc.) sei auf die Einzelbeschreibung dieser Körper verwiesen.

II. Amide sind Säurederivate, welche durch Eintritt von Amid (NH_2) an Stelle des im Carboxyl enthaltenen Hydroxyls entstanden sind, oder wenn man dieselben vom Ammoniak ableitet, Ammoniak, in welchem der Wasserstoff durch Saureradicale substituirt ist. Den einbasischen Säuren entsprechen Monamide, welche, analog den Aminen, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff im Ammoniak substituirt sind, primäre, secundäre und tertiäre Amide bilden.



$$CH_3CO(OH)'$$
Essigsäure.

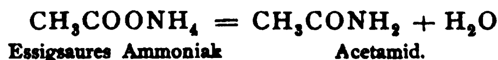


CH_3CO	CH_3CO	CH_3CO
HN	CH_3CON	CH_3CON
H	H	CH_3CO
Acetamid	Diacetamid	Triacetamid
(primär)	(secundär)	(tertiär).

Die Wasserstoffatome der primären Amide können nicht nur durch dasselbe Säureradical, sondern auch durch andere substituirt werden. Ausserdem lassen sich auch Kohlenwasserstoffradicale einführen, sodass eine grosse Anzahl isomerer Verbindungen möglich ist.

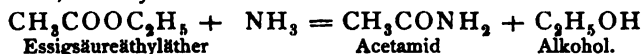
Allgemeine Darstellungsmethoden.

Die wichtigsten Bildungsweisen der Monamide sind folgende: 1. Destillation von Ammoniumsalzen.



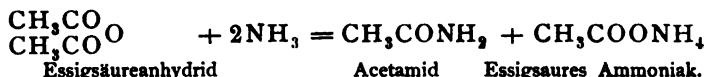
$$CH_3COONH_4 = CH_3CONH_2 + H_2O$$
Essigsaures Ammoniak — Acetamid.

2. Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Säurechloride, von Ammoniak auf letztere, auf Säureäther und Anhydride. Die Entstehung aus Chloriden erfolgt schon in der Kälte, diejenige aus Aethern und Anhydriden bisweilen in der Kälte, öfter jedoch erst beim Erwärmen.



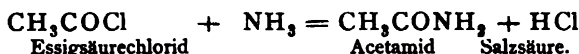
$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

Essigsäureäthyläther — Acetamid — Alkohol.



$$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}O + 2NH_3 = CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4$$

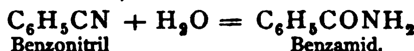
Essigsäureanhydrid — Acetamid — Essigsaures Ammoniak.



$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3CONH_2 + HCl$$

Essigsäurechlorid — Acetamid — Salzsäure.

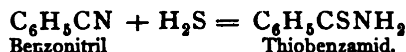
3. Einwirkung von Alkalien, Schwefelalkalien oder Säuren auf Nitrile.



$$C_6H_5CN + H_2O = C_6H_5CONH_2$$

Benzonitril — Benzamid.

Durch Behandlung des Nitrils mit Schwefelwasserstoff entstehen sogen. Thioamide, d. h. Amide, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel substituirt ist z. B.



$$C_6H_5CN + H_2S = C_6H_5CSNH_2$$

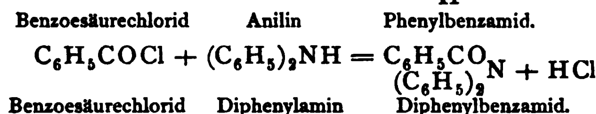
Benzonitril — Thiobenzamid.

4. Wenn statt des Ammoniaks primäre Monamine auf die Chloride, Aether und Anhydride, secundäre auf die Chloride von Säuren einwirken, so entstehen 1 resp. 2 Alkoholradicale enthaltende Amide z. B.



$$C_6H_5 \cdot COCl + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5N\\H\end{matrix} + HCl$$

Benzoesäurechlorid — Anilin — Phenylbenzamid.

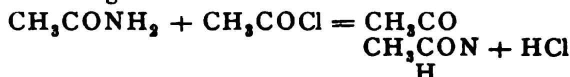


$$C_6H_5COCl + (C_6H_5)_2NH = \begin{matrix}C_6H_5CO\\(C_6H_5)_2\end{matrix}N + HCl$$

Benzoesäurechlorid — Diphenylamin — Diphenylbenzamid.

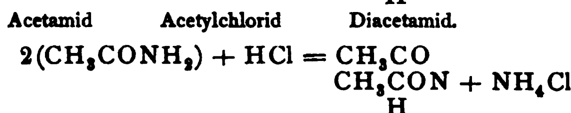
5. Die eigentlichen secundären Säureamide werden durch Behandlung von Saurechloriden mit primären Amiden, durch Erhitzen der letzteren mit Salzsäure und durch Einwirkung von Säurehydraten auf Nitrile dargestellt.

Die tertiären Amide lassen sich nicht durch direkte Einführung des Säureradikals in secundäre erhalten. Sie werden durch Erhitzen von Nitrilen mit Säureanhydriden dargestellt.



$$CH_3CONH_2 + CH_3COCl = \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CON\\H\end{matrix} + HCl$$

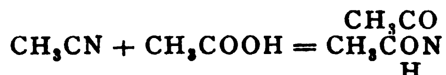
Acetamid — Acetylchlorid — Diacetamid.



$$2(CH_3CONH_2) + HCl = \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CON\\H\end{matrix} + NH_4Cl$$



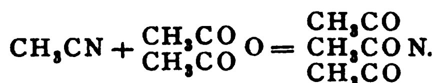
Acetamid — Diacetamid.



$$CH_3CN + CH_3COOH = \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CON\\H\end{matrix}$$



Acetonitril — Essigsäure — Diacetamid.



$$CH_3CN + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}O = \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}N.$$



Acetonitril — Essigsäureanhydrid — Triacetamid.

Eigenschaften der Amide. Dieselben sind grösstentheils feste, meist ohne Zersetzung flüchtige Körper, in der Regel löslich in Alkohol und Aether,

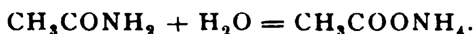
nur theilweise löslich in Wasser. Die primären Amide besitzen den Charakter von schwachen Basen und Säuren; sie vereinigen sich mit beiden zu unbeständigen Salzen z. B.


$CH_3 \cdot CONH_2 \cdot HCl$
Salzsaures Acetamid


$CH_3CONHAg$
Acetamidsilber.

Bei den secundären Amiden herrschen die sauren Eigenschaften vor; die tertiären sind indifferente Körper.

Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkalien gehen sämmtliche Amide in das Ammoniumsalz der Säure über:

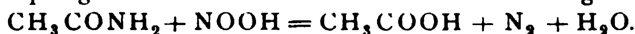

$$CH_3CONH_2 + H_2O = CH_3COONH_4.$$

Durch Behandlung mit Wasser entziehenden Mitteln wie Phosphorsäureanhydrid, verlieren die primären Amide Wasser und bilden Nitrile.


$$CH_3CONH_2 - H_2O = CH_3CN.$$

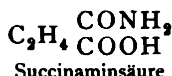
Durch Phosphorpentachlorid wird in den Amiden der Sauerstoff durch Chlor ersetzt; die dabei entstehenden Produkte z. B. $CH_3CCl_2NH_2$ gehen unter Verlust von 2 Mol. Salzsäure leicht in Nitrile über.

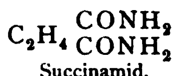
Durch salpetrige Säure werden die Amide in Säuren übergeführt.


$$CH_3CONH_2 + NOOH = CH_3COOH + N_2 + H_2O.$$

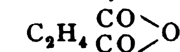
Diamide und Polyamide. Wird in den 2 basischen Säuren ein Hydroxyl durch Amid ersetzt, so entsteht eine Aminsäure, durch Substitution beider resultirt ein Diamid.


$$C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$
Bernsteinsäure.


$$C_2H_4\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$$
Succinaminsäure

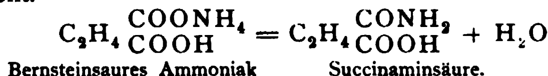

$$C_2H_4\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$$
Succinamid.

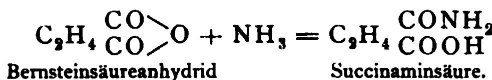
Die Diamide einer grossen Anzahl von Säuren können unter Verlust von Ammoniak in sogen. Imide übergehen, welche in derselben Beziehung zu den Diamiden stehen wie die Anhydride zu den Säuren.

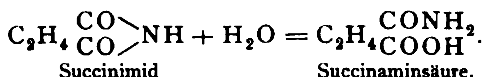

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O$$
Bernsteinsäureanhydrid


$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH$$
Succinimid.

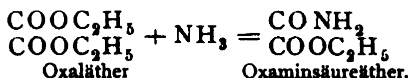
Die Aminsäuren werden durch Erhitzen der sauren Ammoniumsalze, durch Kochen von Anhydriden resp. Diamiden mit wässrigem Ammoniak, und durch Behandlung der Imide mit der aequivalenten Menge einer Säure oder Base (Kalk Baryt) dargestellt.


$$C_2H_4\begin{matrix}COONH_4\\COOH\end{matrix} = C_2H_4\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix} + H_2O$$
Bernsteinsaures Ammoniak — Succinaminsäure.

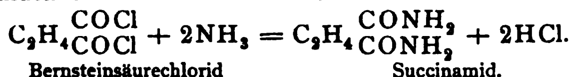

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O + NH_3 = C_2H_4\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$$
Bernsteinsäureanhydrid — Succinaminsäure.


$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>NH + H_2O = C_2H_4\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}.$$
Succinimid — Succinaminsäure.

Die Aminsäuren sind einbasisch; sie bilden Salze und Aether. Letztere werden durch Einwirkung von 1 Aeq. Ammoniak in alkoholischer Lösung auf neutrale Säureäther gewonnen z. B.


$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\end{matrix}$$
Oxaläther — Oxaminsäureäther.

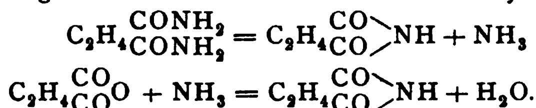
Die Diamide werden, analog den Monamiden, aus den Chloriden, neutralen Aethern und Ammoniumsalzen zweibasischer Säuren dargestellt. Sie zeigen ein den Monamiden durchaus ähnliches Verhalten.



$$C_2H_4{COCl \atop COCl} + 2NH_3 = C_2H_4{CONH_2 \atop CONH_2} + 2HCl.$$

Bernsteinsäurechlorid Succinamid.

Die Imide gewinnt man hauptsächlich durch Destillation der Diamide und durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Anhydride.



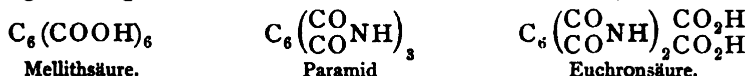
$$C_2H_4{CONH_2 \atop CONH_2} = C_2H_4{CO \atop CO}\!>\!NH + NH_3$$

$$C_2H_4{CO \atop CO}O + NH_3 = C_2H_4{CO \atop CO}\!>\!NH + H_2O.$$

Der Imidwasserstoff ist leicht durch Metalle z. B. Quecksilber ersetzbar.

In sämmtlichen Amidderivaten kann der Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffradicale substituirt werden, so dass auch hier primäre, secundäre und tertiäre Amide zu unterscheiden sind.

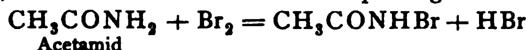
Triamide und Polyamide sind sehr wenig untersucht. Die Anzahl der aus drei- und mehrbasischen Säuren entstehenden Amide und Aminsäuren entspricht den vorhandenen Carboxylen. Aus den dreibasischen Säuren kann eine Monaminsäure, eine Diaminsäure und ein Triamid entstehen. Die Polyamide haben ebenfalls die Eigenschaft, in Imide überzugehen. Das neutrale Ammoniaksalz der sechs-basischen Mellithsäure zerfällt z. B. bei der Destillation, in eine Triimidverbindung, das sogen. Paramid und eine Diimidodicarbonsäure, die Euchronsäure.



$$C_6(COOH)_6 \qquad C_6\left({CO \atop CO}NH\right)_3 \qquad C_6\left({CO \atop CO}NH\right)_2{CO_2H \atop CO_2H}$$

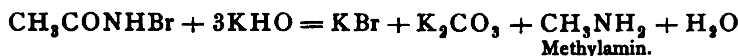
Mellithsäure. Paramid Euchronsäure.

Nachtrag zu Aminen. Neuerdings ist von A. W. HOFMANN noch eine sehr allgemeine Bildungsweise der Monamine aus den Amiden durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung gefunden worden (6). Es entsteht zunächst das gebromte Amid, aus dem unter Kohlensäureabspaltung das Amin gebildet wird, z. B.



$$CH_3CONH_2 + Br_2 = CH_3CONHBr + HBr$$

Acetamid



$$CH_3CONHBr + 3KHO = KBr + K_2CO_3 + CH_3NH_2 + H_2O$$

Methylamin.

Anhang zu Aminen. Amine der Reihe C_nH_{2n+1} mit mehr als 8 Atomen C, Amine der Reihe C_nH_{2n-1}.

Nonylamin, ${C_9H_{19} \atop H_2}N$, entsteht aus Nonylchlorid und Ammoniak (1) und durch Behandlung des Amids der Caprinsäure mit Brom und Kali (6). Es ist eine bei 190—192° siedende Flüssigkeit.

Tricetylamin (2), $(C_{16}H_{33})_3N$, aus Jodcetyl und Ammoniak, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 39°. Das Chlorhydrat bildet glänzende Nadeln.

Sepdecylamin, $C_{17}H_{35}NH_2$ (6). Durch Schmelzen des Sepdecylstearilharnstoffs mit Kali oder Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200°. Es ist eine fettartige Masse, die in Wasser ganz unlöslich und mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Sie ist in Alkohol löslich und giebt ein krystallinisches Platindoppelsalz.

Isocrotylamin (4) (s. pag. 434).

Valerylamin (5), $C_5H_{11}N$, wird aus Amylenglycolchlorhydrat und Ammoniak dargestellt und bildet ein orangefarbenes Platindoppelsalz. Die Trimethylverbindung wird durch Einwirkung von Trimethylamin auf Amylenbromid erhalten.

A. WEDDIGE.

Amylen*) und Derivate. Es sind 5 isomere Amylene bekannt, von denen

*) 1) WURTZ, Compt. rend. 54, pag. 387; 56, pag. 354; 66, pag. 1179. 2) ZEIDLER, Ann. 186, pag. 251. 3) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 328. 4) WAGNER u. SAYTZEFF, Ann. 175,

zwei die normale Structur besitzen, zwei in die Reihe der Isoderivate gehören, während dem fünften eine eigenthümlich unsymmetrische Constitution zukommt.

Normales Amylen, Propyläthylen, Aethylallyl $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst dargestellt von WURTZ (1) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodür.

Die Verbindung liess sich durch fractionirte Destillation von dem gleichzeitig gebildeten Amylwasserstoff nicht vollständig trennen und war der Siedpunkt (32 bis 39°) daher nicht genau zu bestimmen. Verbindet sich energisch mit Brom zu einem Bromid $C_5H_{10}Br_2$ (s. u.), mit Jodwasserstoff zu secundärem Jodür (1).

Die Entstehung von Methylpropylcarbinol aus dem in Schwefelsäure schwer löslichen Antheil des käuflichen Amylens macht es wahrscheinlich, dass in diesem Kohlenwasserstoff das normale Amylen oder das isomere symmetrische Methyläthyläthylen enthalten ist (3).

Symmetrisches Methyläthyläthylen normaler Structur, $CH_3CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ wurde zuerst erhalten von WAGNER und SAYTZEFF durch Zerlegung des Jodürs des Diäthylcarbinols mit alkoholischem Kali (4). Identisch mit diesem ist wahrscheinlich das bei der Zerlegung der Bromhydroäthylcrotonsäure durch kohlensaures Natron und Wasser entstehende Amylen (6).

Flüssigkeit vom Siedep. 36° bei 740·8° (4). Mit Brom vereinigt es sich zu einem bei 178° unter partieller Zersetzung siedenden Bromür (5); das aus letzterem dargestellte Amylenglycol (s. d.) lieferte bei der Oxydation α-Oxybuttersäure. Mit Jodwasserstoff vereinigt sich der Kohlenwasserstoff zu Methylpropylcarbinoljodür. Damit ist zugleich die Möglichkeit gegeben, Diäthylcarbinol in Methylpropylcarbinol überzuführen (5). Im Einklang hiermit steht die Thatsache, dass aus jenem Jodür unter Anwendung von Cyankalium nicht Diäthylessigsäure, sondern eine neue isomere Capronsäure, Methylpropylessigsäure (Siedep. 193°) erhalten wurde (7).

Isopropyläthylen, $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH_2$. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich nicht, wie man erwarten sollte im käuflichen, durch Einwirkung von Chlorzink auf Gährungsamylalkohol bereiteten Amylen in bemerkenswerther Menge vor, da bei dieser Reaction eine Umlagerung zu Trimethyläthylen (s. d.) stattfindet. Dagegen entsteht derselbe durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Jodür des Isoamylalkohols (8, 9, 3); daneben bildet sich auch unsymmetrisches Methyläthyläthylen, welches seine Entstehung wahrscheinlich dem optisch activen

pag. 373. 5) Dieselben, Ann. 179, pag. 302, 313. 6) FITTIG, Ann. 200, pag. 29. 7) SAYTZEFF, Jahresber. d. Chem. 1878, pag. 374. 8) ERLENMEYER, Ann., Suppl. 5, pag. 338. 9) FLAVITZKY, Ann. 179, pag. 340. 10) Derselbe, Ann. 169, pag. 206. 11) Derselbe, Ber. 9, pag. 1600. 12) ERMOLAJEW, Ann. 162, pag. 189. 13) LE BEL, Bull. soc. chim. [2] 25, pag. 545. 14) H. L. BUFF, Ann. 148, pag. 349. 15) WARREN u. STORER, Zeitschr. d. Ch. 1868, pag. 228. 16) THORPE u. YOUNG, Ann. 165, pag. 6. 17) LE BEL, Ber. 5, pag. 216. 18) HELBING, Ann. 172, pag. 284. 19) WINOGRADOW, Ann. 191, pag. 132. 20) BAUER, GMELIN, Suppl. II., pag. 1035. 21) LINNEMANN, Ann. 143, pag. 350. 22) BAUER, Jahresber. d. Ch. 1866, pag. 530. 23) REBOUL, Ann. 143, pag. 323. 24) BIRNBAUM, Ann. 145, pag. 73. 25) TÖNNIES, Ber. 12, pag. 169. 26) ELTEKOW, BEILSTEIN, Org. Chem., pag. 326. 27) REBOUL, GMELIN, Suppl. II., pag. 1000. 28) BRUYLANTS, Ber. 8, pag. 406—414. 29) PINNER, Ann. 179, pag. 37; Ber. 10, pag. 1053. 30) CAHOURS, Compt. rend. 31, pag. 291. 31) BAUER, GMELIN, Suppl. II., pag 1114. 32) REBOUL, Ann. 135, pag. 372. 33) FLAVITZKY, Ber. 11, pag. 679. 34) Derselbe, Ber. 10, pag. 2240. 35) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 55, pag. 458. GMELIN, Suppl. II., pag. 1052. 36) ELTEKOW, BEILSTEIN, Organ. Ch., pag. 389. 37) BAUER, GMELIN, Suppl. II., pag. 1053, 1052. 38) GUTHRIE, GMELIN, Suppl. II., pag. 1085. 39) V. MEYER, Ann. 171, pag. 6. 40) L. HENRY, Ber. 4, pag. 602. 41) LIPPMANN, Ann. Suppl. V., pag. 126. 42) BAUER, GMELIN, Suppl. II, pag. 1116. 43) Ders., ibid., pag. 1067. 44) CARIUS, ibid., pag. 1067. 45) NIEDERIST, Ann. 196, pag. 360. 46) BALARD, Journ. pr. Ch. [1] 34, pag. 148.

Amylalkohol (s. d.) verdankt. Diese beiden Isomeren zeigen ein verschiedenes Verhalten, welches zu ihrer Trennung benutzt werden kann. In verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) löst sich in der Kälte nur das unsymmetrische Methyläthyläthylen, während Isopropyläthylen ungelöst bleibt (3). Beim Sättigen mit gasförmigem Jodwasserstoff bei 0° vereinigt sich ferner dieser nur mit dem ersteren, während Isopropyläthylen unverändert abdestillirt werden kann. Durch Wiederholung dieser Behandlung erhält man es vollkommen rein.

Flüssigkeit vom Siedep. 21,1—21,3° bei 780,2 Millim. (3).

Durch wiederholtes Sättigen mit gasförmigem Jodwasserstoff bei — 20° und Stehenlassen bei gewönlicher Temperatur erhält man ein bei 137—139° siedendes Jodür, welches sehr wahrscheinlich das Jodür des Isopropylcarbinols ist, da sein Siedepunkt zwischen dem der Jodüre des Dimethyläthylcarbinols und des Methylpropylcarbinols liegt, also dieselbe Stellung einnimmt, wie der Siedepunkt des Methylisopropylcarbinols zu oben genannten Alkoholen. Hierdurch wird es auch sehr wahrscheinlich, dass dem in Rede stehenden Amylen, die angenommene Structur zukommt. Der Nachweis würde vollständiger sein, wenn es gelänge, den Methylisopropylalkohol durch Jodwasserstoff direkt in das entsprechende Jodür überzuführen, und das letztere mit dem obigen zu identificiren. Allein bei dieser Reaction findet eine Umlagerung statt, und es entsteht das Jodür des Dimethyläthylcarbinols (19). Bei der Leichtigkeit, mit welcher Derivate des Isopropylmethylcarbinols in die des tertiären Dimethyläthylcarbinols übergehen, kann es daher nicht befremden, dass das durch Vereinigung von Isopropyläthylen mit Jodwasserstoff erzeugte Jodür, bei den Versuchen, Jod durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, ebenfalls den tertiären Alkohol lieferte (3).

Im Einklang mit der obigen Structur des Isopropyläthylens steht die Thatsache, dass das aus demselben dargestellte Amylenglycol (vergl. d.) bei der Oxydation mit Salpetersäure α-Oxyvaleriansäure lieferte (9).

Das Isopropyläthylen selbst lieferte bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung Buttersäure, Essigsäure, Oxalsäure und reichlich Bernsteinsäure (2).

Trimethyläthylen, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3$. Dasselbe bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Amylens, welches durch Einwirkung von Chlorzink auf Fuselöl bereitet wird (BALARD) (46).

Zur Darstellung lässt man 1½—2½ Th. geschmolzenes Chlorzink mit 1 Th. Fuselöl mehrere Tage unter Schütteln stehen und destillirt allmählich, wobei von 70—80° an unter Schäumen bis 130—140° Amylene übergehn. Das Produkt wird entwässert und über Natrium rectificirt (20, 21).

Bei dieser Reaction findet eine Umlagerung statt, indem statt des zu erwartenden Isopropyläthylens sich bei der hohen Temperatur das beständigere Trimethyläthylen bildet (9). Ausserdem enthält das käufliche Amylen noch unsymmetrisches Methyläthyläthylen, Normalpropyläthylen und Pentan (3).

Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Jodür des Dimethyläthylcarbinols (12) wie auch auf das Jodür des Methylisopropylcarbinols (9, 11).

Das Trimethyläthylen siedet bei 35—36° (12, 3) (WISCHNEGRADSKY, pag. 365). Spec. Gew. = 0.6783 bei 0° (13). Es löst sich in Schwefelsäure. Wird die Lösung mit Wasser destillirt, so entsteht Dimethyläthylcarbinol (s. d.). Mit Jodwasserstoff vereinigt sich Trimethyläthylen zu tertiärem Jodür (12), mit Brom zu einem schweren Oel (12). Das aus dem Bromid dargestellte Glycol liefert bei der Oxydation Butyllactinsäure, $(CH_3)_2COH\cdot COOH$ (9). In diesen Thatsachen ist der Beweis für die angenommene Structur dieses Amylens enthalten.

Unsymmetrisches Methyläthyläthylen, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}:C:CH_2$, entsteht neben

Isopropyläthylen (s. d.) bei der Behandlung des Jodürs des Isoamylalkohols mit alkoholischem Kali (3). In Schwefelsäure löst es sich (Unterschied von Isopropyläthylen). Wird diese Lösung mit Wasser destillirt, so entsteht Dimethyläthylcarbinol. Daraus folgt, dass diesem Kohlenwasserstoff die obige Constitution zukommt. Bei der Reaction zwischen Isoamyljodür und Kali bildet derselbe sich nicht etwa durch eine Umlagerung, da nachgewiesen wurde (3), dass reines inactives Isoamyljodür (aus Isoamyläthyläther bereitet) beim Behandeln mit Kali nur reines Isopropyläthylen lieferte. Es stammt daher höchst wahrscheinlich von dem im Isoamylalkohol vorkommenden activen Amylalkohol ab (s. d.).

Identisch mit diesem Amylen ist daher wahrscheinlich auch jenes, welches aus dem Jodür des activen Amylalkohols mit alkoholischem Kali gewonnen wurde (13). Für dieses wurde der Siedep. 31—32° und das spec. Gew. 0,670 bei 0° angegeben (13).

Der Kohlenwasserstoff verbindet sich leicht schon bei 0° oder — 20° mit Jodwasserstoff zu tertiärem Amyljodür (3).

Amylene von nicht ermittelter Constitution wurden bei verschiedenen Prozessen beobachtet, so bei Einwirkung von Natrium auf gechlortes Isoamylchlorid (Siedep. des Amylens 28—30°) (14), bei der Einwirkung von Hitze und Druck auf Paraffin (16); bei der trocknen Destillation von Fischthrankalkseife (Siedep. 34,5—35,6 corr.) (15), ferner im Benzolvorlauf (18) und im flüchtigen Antheil des Produkts der trockenen Destillation des Erdpechs von Pechelbronn im Elsass (17).

Amylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, wahrscheinlich im Wesentlichen ein Derivat des Trimethyläthylens, wurde erhalten durch Behandeln von gewöhnlichem Amylen aus Fuselöl mit Chlor (22). Siedep. 145°; spec. Gew. 1,2219 bei 0°.

Amylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, durch Vereinigung von Valerylen mit Chlorwasserstoff dargestellt (23), siedet bei 150—152°.

Weitere Isomere vergl. Pentan.

Amylenkaliumplatinchlorür, $C_5H_{10}\cdot PtCl_2\cdot KCl + H_2O$, glänzende gelbliche Blättchen, ähnlich der analogen Aethylenverbindung (s. pag. 58), deren Lösung in Wasser sich beim Kochen unter Abscheidung von Amylen zersetzt (24).

Amylennitrosylchlorid, $C_5H_{10}\cdot NOCl$, entsteht durch Vereinigung von Amylen mit Nitrosylchlorid (25). Krystallinische Verbindung, welche bei der Reduction in Amylamin übergeht.

Amylenbromid aus Propyläthylen, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, wurde durch Vereinigung von Aethylallyl und Brom dargestellt. Siedep. 175° (1).

Amylenbromid aus symmetrischem Methyläthyläthylen (vergl. d.), $CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. Farblose Flüssigkeit von süsslichem Geschmack, nicht ohne Zersetzung siedend bei 178° unter 758,8 Millim. Druck (5).

Amylenbromid aus Isopropyläthylen, $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, siedet unter Zersetzung bei 185—190° (9).

Amylenbromid aus Trimethyläthylen, $(CH_3)_2\cdot CBr\cdot CHBr\cdot CH_3$, ein schweres Oel (12). Zerfällt beim Erhitzen mit dem 15—20fachen Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° in Bleibromid und Methylisopropylketon (26).

Amylenbromid, durch Vereinigen von Valerylen mit Bromwasserstoff erhalten, siedet bei 170—175° (27).

Monochloramylen, C_5H_9Cl, Constitution unbekannt, findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Amylen (22). Siedep. 90—95°; spec. Gew. = 0,999 bei 0°. Isomer damit ist das Additionsprodukt von Valerylen und Chlorwasserstoff (27); Siedep. ca. 100°; ferner das Derivat, welches neben Isopropylacetylen bei der Einwirkung von kaustischem Kali auf Isoamylidenchlorid entsteht (28), Siedep. 85—87°; endlich auch jenes Monochloramylen, welches aus dem Chlorid des Methylpropylketons mit kaustischem Kali erhalten wurde; Siedep. 95—97°; spec. Gew. = 0,872 bei 5,1° (28).

Dichloramylen, $C_5H_8Cl_2$, Constitution unbekannt, wurde erhalten durch Spaltung von Hexylchloral, $C_6H_9Cl_3O$ durch Natron (29). Vereinigt sich mit Brom zu $C_5H_8Cl_2Br_2$, welches bei 230—240° unter Zersetzung siedet.

Monobromamylen, C_5H_9Br, dessen Constitution noch nicht sicher ermittelt ist, entsteht aus dem Bromid des gewöhnlichen Amylens durch weingeistiges Kali (30, 31, 21). Siedep. 117—118°; spec. Gew. = 1,22 bei 19° (21).

Beim Erhitzen mit weingeistigem Kali verwandelt es sich in Valerylen (s. d.). Dieses vereinigt sich wieder mit Bromwasserstoff zu einem mit obiger Verbindung isomeren oder identischen Monobromamylen vom Siedep. 115° (23).

Monobromamylen aus Amylidenbromid. Constitution wahrscheinlich $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH{:}CHBr$; Siedep. 110—111° (28).

Dibromamylen, $C_5H_8Br_2$, unbekannter Constitution, wurde erhalten aus dem rohen Bromid des Valerylens (32). Siedep. 170—175°; aus Orthopropylacetylen; Siedep. ca. 190° (28)

Ein Dibromamylen aus Isopropylacetylen hat wahrscheinlich die Constitution, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CBr{:}CHBr$; erstarrt nicht bei — 20° und siedet bei 175° unter Zersetzung (28).

Monojodamylen, C_5H_9J, wurde durch Schütteln von Valerylen mit rauchender Jodwasserstoffsäure dargestellt. Siedep. 140—142° (27).

Amylenglycole. Methyläthyläthylenglycol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$, entsteht durch Behandlung des Bromids aus symmetrischem Methyläthyläthylen (s. d.) mit Silberacetat und Zerlegung des gebildeten Essigesters mit Aetzbaryt (WAGNER und SAYTZEFF) (5).

Syrupartige geruchlose Flüssigkeit von brennendem, bitterlichem Geschmack, löslich in Wasser und Alkohol. Siedep. 187,5° bei 759,9 Millim; Spec. Gew. = 0·9945 bei 0° (5).

Beim Oxydiren mit Salpetersäure entsteht α-Oxybuttersäure und Ameisensäure neben Kohlensäure, Essigsäure und Glycolsäure (5).

Aus dem Bromid des käuflichen Amylens wurden zwei Glycole erhalten, von denen das bei 185—190° siedende wahrscheinlich mit diesem identisch ist. Mit Chromsäuremischung lieferte es Propionsäure und Essigsäure (11, 33).

Isopropyläthylenglycol, $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, entdeckt von FLAVITZKY, entsteht aus dem Bromid des Isopropyläthylens (s. d.) durch Einwirkung von Silberacetat, Zerlegung des gebildeten Esters mit Aetzbaryt oder Kalihydrat (9).

Farblose geruchlose, dicke Flüssigkeit von brennend bitterem Geschmack; löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Siedep. 206° (corrig.) bei 743 Millim.; Spec. Gew. = 0·9987 bei 0°. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde α-Oxyvaleriansäure (9) erhalten, welcher etwas Aethmethoxalsäure beigemengt sein konnte (3), wenn das Isopropyläthylen, das den Ausgangspunkt der Darstellung bildete, nicht völlig vom beigemengten unsymm. Methyläthyläthylen geschieden war. Durch Wasserentziehung mit Zinkchlorid oder Phosphorsäureanhydrid liefert dieses Glycol Valeral neben Methylisopropylketon (34).

Trimethyläthylenglycol, $(CH_3)_2 \cdot COH \cdot CHOH \cdot CH_3$, wurde zuerst von WURTZ aus dem Bromid des gewöhnlichen Amylens durch Behandlung mit Silberacetat und Zerlegung des gebildeten Esters mit Kalihydrat dargestellt (35). Als Nebenprodukt scheint dabei Aethylmethyläthylenglycol zu entstehen (s. d.) (11, 33). Farbloser Syrup von bitterem gewürzhaftem Geschmack, der sich in Wasser, Weingeist, Aether löst. Siedep. 177°; Spec. Gew. = 0·987 bei 0°. Erstarrt in einem Gemenge von flüssiger Kohlensäure und Aether zu einer festen, durchscheinenden Masse (35). Oxydation mit Salpetersäure liefert Oxyisobuttersäure (35), Chromsäuremischung Aceton und Essigsäure (34). Beim andauernden Erhitzen

auf 220° (36) oder durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid entsteht Methylisopropylketon (34).

Diamylenglycol, $(C_5H_{10})_2O(OH)_2$, noch ungenügend untersucht (37).

Amylennitrit, Amylendinitroxyd, Salpetrigsaures Amylenglycol, $C_5H_{10}(ONO)_2$, wurde erhalten durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Amylen, welches sich in einer Kältemischung befand (38, 39). Die sich ausscheidenden Krystalle werden mit Wasser und Weingeist gewaschen und aus siedendem Aether umkrystallisirt. Lange durchsichtige Säulen oder Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, siedendem Weingeist. Die Verbindung zersetzt sich bei 95°, sowie beim Erwärmen mit Wasser (38). Reduction mit Zinn und Salzsäure lässt keine organische Base entstehen, sondern bewirkt Abspaltung von Ammoniak, ein Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Constitution (39).

Amylennitrat, $C_5H_{10}(ONO_2)_2$ (40).

Essigsaures Amylen, $C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$, bildet eine dickliche, in Wasser unlösliche, gegen 205° siedende Flüssigkeit (27, 35).

Essigsaures Aethylamylenglycol, $C_5H_{10}(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$, entsteht durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Amylen in absol. Alkohol, und Behandlung des sich bildenden Jodhydrins mit essigsaurem Silber (41), Siedep. ca. 165°.

Bromamylenglycol und Amenylglycerin s. pag. 437.

Amylenchlorhydrin, $C_5H_{11}ClO$, (wahrscheinlich vorwiegend Trimethyläthylenchlorhydrin) wurde zuerst erhalten von BAUER durch Einwirkung von Salzsäure auf Amylenglycol (43); lässt sich ferner darstellen durch Zersetzung des letzteren vermittelst Halbchlorschwefel (44) oder durch Addition von unterchloriger Säure zu Amylen (44).

Farblose bei 155° siedende Flüssigkeit, welche sich in Wasser löst, mit Wasserdämpfen verflüchtigt und den Geruch der Baldriansäure zeigt. Kalihydrat verwandelt es in Amylenoxyd (43), Quecksilberchlorid wird in der Wärme zu Chlorür reducirt (44).

Amylenjodhydrin, $C_5H_{11}JO$ (?), ein schon unter 100° zersetzbares schweres Oel, welches beim Schütteln von Amylen mit Jod, Quecksilberoxyd und Wasser entsteht (41).

Amylenoxyd, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\overset{-O-}{—}CH\cdot CH_3$, wurde dargestellt durch Zerlegen von Amylenchlorhydrin mit Kalihydrat (BAUER) (37); wahrscheinlich entsteht es auch, wenn man das Bromid des gewöhnlichen Fuselöls 30 Stunden mit Wasser kocht (45).

Angenehm riechende, herb schmeckende Flüssigkeit vom Siedep. 95°; Spec. Gew. = 0·8244 bei 0° (37). Es ist in Wasser unlöslich und vereinigt sich selbst bei 100—170° nicht mit demselben; löslich in Aether und Weingeist.

EMMERLING.

Amylverbindungen.*) Amylwasserstoff, Pentan. Die drei theoretisch denkbaren Isomeren sind bekannt:

*) 1) SCHORLEMMER, Ann. 125, pag. 103. 2) Derselbe, Ann. 161, pag. 268. 3) THORPE u. YOUNG, Ann. 165, pag. 6. 4) CAHOURS u. DEMARÇAY, Ber. 8, pag. 981. 5) ROSCOE u. SCHORLEMMER, Organ. Chem. (1882), pag. 537. 6) FRANKLAND, GMELIN, Suppl. V., pag. 542. 7) BAUER, Compt. rend. 51, pag. 572. 8) WURTZ, Compt. rend. 56, pag. 1164. 9) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 346. 10) FRANKLAND, Ann. 85, pag. 360. 11) SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 268. 12) LWOW, Zeitschr. d. Ch. 1870, pag. 520. 13) LWOW, Ber. 4, pag. 479. 14) LIEBEN und

1. Normales Pentan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wurde zuerst beobachtet von SCHORLEMMER als ein Bestandtheil des leichten Oels des Cannelkohlentheers (1); findet sich ferner unter den Destillationsprodukten der Bogheadkohle und in reichlicher Menge im pennsylvanischen Steinöl (2). Es kommt auch vor in dem Produkt der vereinigten Einwirkung von Hitze und Druck auf Paraffin (3), und in jenem, welches bei der Destillation der rohen Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf gebildet wird (4), Oel vom Siedep. 37—39° (2); Spec. Gew. = 0·6263 bei 17° (5).

Durch Behandlung mit Chlor entstehen das primäre und secundäre Chlorür,

---

ROSSI, Ann. 159, pag. 72. 15) WAGNER u. SAYTZEFF, Ann. 179, pag. 321. 16) CAHOURS, GMELIN V., pag. 570. 17) BALARD, ibid. 18) RIECKHER, ibid. 19) CARIUS u. FRIES, Ann. 109, pag. 1. 20) KOPP, Jahresber. 1855, pag. 35. 21) BALBIANO, Jahresber. 1876, pag. 348. 22) REBOUL u. TRUCHOT, GMELIN, Suppl. II., pag. 1064. 23) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 357. 24) Ders., ibid., pag. 336. 25) FLAVITZKY, Ann. 165, pag. 158. 26) WURTZ, GMELIN, Suppl. II., pag. 1065. 27) LE BEL, Jahresber. d. Ch. 1874, pag. 351; 1876, pag. 347. 28) BRUYLANTS, Ber. 8, pag. 411, 413. 29) FRIEDEL, Ztschr. d. Ch. 1869, pag. 124. 30) EBERSBACH, Ann. 106, pag. 262. 31) H. L. BUFF, Ann. 148, pag. 350. 32) REBOUL, Ann. 143, pag. 323. 33) A. BAUER, Jahresber. d. Chem. 1866, pag. 531) 34) CAHOURS, GMELIN V., pag. 570. 35) CHAPMAN und SMITH, Zeitschr. d. Chem. 1869, pag. 471. 36) ELTEKOFF, Ber. 6, pag. 1258; 8, pag. 1244. 37) REBOUL u. TRUCHOT, Ann. 144, pag. 243. 38) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 337. 39) WURTZ, Compt. rend. 66, pag. 1179; 54, pag. 389. 40) WAGNER u. SAYTZEFF, Ann. 179, pag. 307. 41) FLAVITZKY, Ann. 179, pag. 348. 42) ERMOLAJEW, Ann. 162, pag. 189. 43) ELTEKOW, BEILSTEIN, organ. Chem., pag. 326. 44) BRUYLANTS, Ber. 8, pag. 406, 407. 45) CAHOURS, GMELIN, Suppl. II., pag. 1115. 46) BAUER, ibid., pag. 1116, 1115. 47) REBOUL, ibid. 48) REBOUL, GMELIN, Suppl. II., pag. 1000. 49) REBOUL, Ann. 135, pag. 376. 50) WURTZ, Ann. 148, pag. 131. 51) WAGNER u. SAYTZEFF, Ann. 179, pag. 317. 52) Dies., Ann. 175, pag. 365. 53) FRIEDEL, Jahresber. d. Chem. 1869, pag. 513. 54) CAHOURS, Handwörterb. d. Chem. I., pag. 438. 55) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 353, 355, 361. 56) KOPP, Ann. 95, pag. 346. 57) ERLENMEYER, Ann. Suppl. 5, pag. 337. 58) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 342. 59) FLAVITZKY, Ann. 179, pag. 357. 60) Ders., Ber. 9, pag. 1600. 61) V. MEYER u. STÜBER, Ann. 171, pag. 43; Ber. 5, pag. 203. 62) V. MEYER, Ann. 175, pag. 135, Nota. 63) WURTZ, GMELIN V., pag. 613. 64) BRAZIER u. GOSSLETH, ibid. 65) SILVA, Compt. rend. 64, pag. 1299. 66) HOFMANN, GMELIN, Suppl. II., pag. 1126. 67) PLIMPTON, Compt. rend. 91, pag. 433. 68) BERTHELOT, Ann. 87, pag. 372. 69) MENDIUS, Ann. 121, pag. 143. 70) SCHWANERT, Ann. 102. pag. 224. 71) ANDERSON, Ann. 105, pag. 335. 72) LIMPRICHT, Ann. 101, pag. 297. 73) WILLIAMS, Ann. 109, pag. 128. 74) A. MÜLLER, Journ. pr. Ch. [1] 70, pag. 65. 75) HESSE, Journ. pr. Ch. [1] 71, pag. 471. 76) SULLIVAN, GMELIN, Suppl. II., pag. 1127. 77) NENCKI, Ber. 10, pag. 1034. 78) CHAPMAN u. THORPE, Ann. 142, pag. 177. 79) WURTZ, Ann., Suppl. VII., pag. 89. 80) HOFMANN, Ann. 78, pag. 279. 81) SCHMIEDEBERG u. HARNACK, Jahresber. d. Ch. 1876, pag. 805. 82) R. MÜLLER, Ann. 108, pag. 4. 83) WURTZ, GMELIN, Suppl. II., pag. 1127. 84) WISCHNEGRADSKY, Ann. 174, pag. 56. 85) RUDNEW, BEILSTEIN, Organ. Chem., pag. 171. 86) HOFMANN, Ann. 79, pag. 20. 87) PLIMPTON, Ber. 13, pag. 1989. 88) CUSTER, Ber. 12, pag. 1333. 89) BELL, Ber. 10, pag. 1867. 90) ANDERSON, Ann. 105, pag. 336. 91) v. LANG, Jahresber. d. Ch. 1867, pag. 491. 92) HOFMANN, Ber. 6, pag. 297. 93) CAHOURS u. HOFMANN, GMELIN, Suppl. II., pag. 1142. 94) HOFMANN, Ber. 6, pag. 305. 95) CAHOURS u. RICHE, GMELIN, Suppl. II., pag. 1143. 96) WÖHLER u. DEAN, Ann. 97, pag. 1. 97) BERLÉ, GMELIN, Suppl. II., pag. 1144. 98) SCHEIBLER, Journ. pr. Chem. [1] 64, pag. 505. 99) KLIPPEL, Journ. pr. Ch. [1] 81, pag. 299. 100) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 130, pag. 110. 101) FRANKLAND, GMELIN, Suppl. II., pag. 1146. 102) GRIMM, GMELIN, Suppl. II., pag. 1147. 103) CAHOURS u. DEMARÇAY, Compt. rend. 89, pag. 72. 104) LIEBEN, K. Akad. Ber. (Wien) 58, II., pag. 211. 105) HOFMANN, Ber. chem. Ges. 15, pag. 770.

resp., $C_4H_9 \cdot CH_2Cl$ und $C_3H_7 \cdot CHCl \cdot CH_3$, wie aus der Umwandlung derselben in die correspondirenden Alkohole hervorgeht (2). —

2. Secundäres Pentan, $\frac{CH_3}{CH_3}:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ entsteht neben Amylen bei der Einwirkung von Chlorzink (8) (9) auf Gährungsamylalkohol. bildet daher einen Bestandtheil des käuflichen Amylens, aus welchem es dargestellt werden kann. Hierzu verwendet man den in Schwefelsäure unlöslichen Antheil des letzteren, der etwa 50§ beträgt (9). Um es von dem beigemengten Amylen zu trennen, wird dieses mit Brom vereinigt und dann abdestillirt (9). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch durch Einwirkung von Zink und Wasser auf Isoamyljodür in der Wärme (6); durch Zersetzung von Zinkisoamyl mit Wasser (10) und ist ferner neben dem normalen Pentan in geringer Menge im amerikanischen Steinöl enthalten (11).

Das secundäre Pentan ist eine wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von angenehm chloroformartigem Geruch, welche unter 758 Millim. Druck bei 30° siedet (6); erstarrt nicht bei — 24°; Spec. Gew. = 0·6385 bei 14° (6). Chlor liefert Substitutionsderivate (7).

3. Tertiäres Pentan, $C(CH_3)_4$, wurde erhalten durch Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodür (LWOW) (12). Flüssigkeit vom Siedep 9,5°; erstarrt bei — 20° zu Krystallen, welche denen des sublimirten Salmiaks ähnlich sind. Das Produkt der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloraceton $(CH_3)_2CCl_2$ hat denselben Siedep., unterscheidet sich aber von obigem Kohlenwasserstoff dadurch, dass es bei — 30° nicht erstarrt (13).

Monochlorderivate des Pentans.

1. Primäres Chlorür des normalen Pentans, Chlorür des Normalamylalkohols; $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$, wurde rein erhalten durch Sättigen des normalen, primären Amylalkohols mit Chlorwasserstoff und nachheriges 2tägiges, allmählich ansteigendes Erhitzen des Produkts mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bis 110° (14), Siedep. 106·6° bei 739·8 Millim.; Spec. Gew. = 0·9013 bei 0°. Dasselbe Chlorür entsteht bei der Behandlung des normalen Pentans mit Chlor, da aus dem Rohprodukt Normalamylalkohol (s. d.) erhalten wurde.

2. Chlorür des Methylpropylcarbinols, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, Siedep. 103—105°; Spec. Gew. 0·912 bei 0° (15).

3. Diäthylcarbinolchlorür, $CH_3 \cdot CH_2CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylcarbinol (15), Siedep. 103—105°; Spec. Gew. 0·916 bei 0°.

4. Isoamylchlorür; Chlorür des Isoamylalkohols; $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, wird durch Destilliren von Fuselöl mit Phosphorpentachlorid (CAHOURS) (16) oder durch Einwirkung von Chlorwasserstoff (17) (18) oder von zweifach Chlorschwefel (19) auf Fuselöl gewonnen. Siedep. 100·9 bei 745·6 Millim.; Spec. Gew. 0·8859 bei 0° (20, 19).

Für ein aus reinem inactivem Isoamylalkohol dargestelltes Chlorür wurde der Siedep. 98·9 (corrig.) bei 733·8 Millim. und das spec. Gew. 0·8928 bei 0° beobachtet (21). Mit weingeistigem Kali liefert es Aethylamyläther und Amylen (22).

5. Chlorür des Methylisopropylcarbinols, $(CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_3$, entsteht neben tertiärem Chlorür durch längere Einwirkung von Salzsäure auf das aus Isoamyljodür dargestellte Amylengemenge (vergl. Isopropyläthylen) (23).

Siedep. 91° bei 753·1 Millim. (23). Mit weingeistigem Kali wird es in Amylen umgewandelt.

6. Dimethyläthylcarbinolchlorür, $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_3$, (tertiär) wird erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethyläthylcarbinol (24) (25) oder durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf unsymmetrisches Methyläthyläthylen bei gewöhnlicher Temperatur (23). Das früher schon von WURTZ durch Behandlung von sogen. Amylenhydrat (vergl. Dimethyläthylcarbinol) mit Chlorwasserstoff dargestellte Chlorür (26) bestand wahrscheinlich zum Theil aus dieser Verbindung. Siedep. 86°; spec. Gew. = 0·889 bei 0° (24).

7. Chlorür des rechtsdrehenden Amylalkohols Constitution wahrscheinlich, $\frac{C_2H_5}{CH_3}:CH\cdot CH_2Cl$, Siedep. 98°; spec. Gew. 0·886 (27).

Höhere Chlorderivate des Pentans:

Chlorid des Methylpropylketons, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot CH_3$, siedet nicht unzersetzt (28); verwandelt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali in Monochloramylen (s. d.) und beim stärkeren Erhitzen mit demselben Reagens in einen acetylenartigen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Propylacetylen (28, 29).

Isoamylidenchlorid, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHCl_2$, wurde dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isovaleraldehyd (30) (28). Siedep. 130°; spec. Gew. 1·05 bei 24° (30). Schwärzt sich bald im Licht; mit Kali entsteht Monochloramylen (s. d.) neben Isopropylacetylen (28). Isomer mit diesem Derivat und ebenfalls von secundärem Pentan abzuleiten ist dass Dichlorid, welches beim Einleiten von Chlor in Isoamylchlorür, welchem eine Spur Jod zugefügt war, erhalten wurde. Siedep. 155—160°; spec. Gew. = 1·194 bei 0° (31)

Amylenchlorid aus Valerylen, $C_5H_{10}Cl_2$ (32), vergl. Amylen. Amylenchlorid aus gewöhnlichem Amylen (33) vergl. Amylen.

Trichlorpentan, Monochloramylenchlorür, $C_5H_9Cl_3$, wurde beim Behandeln von gewöhnlichem Amylen mit Chlor in weissen, federartigen, sublimirbaren Krystallen erhalten (33). Eine isomere Verbindung entsteht beim Einleiten von Chlor in Isoamylchlorür bei Gegenwart einer Spur Jod. Siedet unter Zersetzung bei 185—190°; spec. Gew. 1·33 bei 13° (31).

Tetrachlorpentan, Dichloramylenchlorür, $C_5H_8Cl_4$, wurde ebenfalls durch Behandlung von gewöhnlichem Amylen mit Chlor erhalten. Siedep. 220—230°; Spec. Gew. 2·4292 (33).

Monobromderivate der Pentane.

1. Primäres Bromür des normalen Pentans, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, wurde dargestellt durch Erhitzen von normalem primärem Amylalkohol mit Bromwasserstoff (14). Siedep. 128·7 bei 739·4 Millim.; spec. Gew. = 1·246 bei 0°.

2. Isoamylbromür, primär $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, wurde erhalten durch Einwirkung von Phosphor und Brom auf Gährungsamylalkohol (CAHOURS) (34) und kann auch dargestellt werden, indem man letzteren mit Bromwasserstoffgas sättigt, und dann noch unter Zusatz eines gleichen Volums wässriger Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 100° erhitzt (35). Das aus reinem inactivem Isoamylalkohol dargestellte Bromür siedet unter 745 Millim. Druck bei 120·4° (corr.); spec. Gew. = 1·2358 bei 0° (21). Beim Erhitzen auf 230—240° erleidet das Isoamylbromür durch Dissociation und Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte eine partielle Umwandlung in das secundäre Bromür (36). Durch alkoholisches Kali wird es in Aethylamyläther verwandelt (37).

3. Bromür des Methylisopropylcarbinols, secundär, $(CH_3)_2\cdot CHCHBr\cdot CH_3$, wurde dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Isopropyläthylen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 35° im zugeschmolzenen Rohr. Siedep. 114—116° (23); vergl. a. Isoamylbromür.

4. Bromür des Dimethyläthylcarbinols, tertiär, $(CH_3)_2\cdot CBr\cdot CH_2\cdot CH_3$, kann erhalten werden aus Dimethyläthylcarbinol (38), ferner durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf unsymmetrisches Methyläthyläthylen in der Kälte (23). Siedep. 108—109° (38).

5. Bromür des rechtsdrehenden Amylalkohols, Constitution wahrscheinlich

$\frac{C_2H_5}{CH_3}$:CH·CH_2Br, wurde dargestellt aus rechtsdrehendem Amylalkohol; Siedep. 117—120°; spec. Gew. 1·225 bei 15° (27).

Höhere Bromderivate des Pentans.

Bromid des normalen Amylens, CH_3·CH_2·CH_2·CHBr·CH_2Br (39) s. Amylen.

Bromid des symmetrischen Methyläthyläthylens, CH_3·CHBr·CHBrCH$_2$·CH_3 (40) s. Amylen.

Bromid des Isopropyläthylens, $(CH_3)_2$·CH·CHBr·CH_2Br (41) s. Amylen.

Bromid des Trimethyläthylens, $(CH_3)_2$·CBr·CHBr·CH_3 (42), (43), s. Amylen.

Amylidenbromid, $(CH_3)_2$·CH·CH_2·CHBr_2, entsteht aus dem Aldehyd der Isovaleriansäure mit Phosphorpentabromid. Siedep. 170—180° (44).

Tribrompentan, $C_5H_9Br_3$, wurde durch Vereinigung von Brom mit Monobromamylen erhalten. Weisse Nadeln vom Camphergeruch, welche beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung sublimiren (45), (46), (47).

Tetrabromid aus Orthopropylacetylen. Siedep. 275°, erstarrt nicht bei — 15° (28).

Tetrabromid aus Isopropylacetylen; $(CH_3)_2$CH·CBr_2·CBr_2H. Siedet bei 275° unter Zersetzung und erstarrt nicht bei — 20° (44).

Bromderivate aus Valerylen, $C_5H_{10}Br_2$; $C_5H_9Br_3$; $C_5H_8Br_4$ und $C_5H_7Br_5$ (48).

Hexabrompentan, $C_5H_6Br_6$, aus Valylen (49).

Gemischtes Derivat: Dichlorbrompentan, $C_5H_9BrCl_2$ (46).

Monojodderivate der Pentane.

1. Primäres Jodür des normalen Pentans, CH_3·CH_2·CH_2·$CH_2$$CH_2$J, wurde dargestellt durch Erhitzen von normalem Amylchlorür mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 130°; Siedep. 155·4 (corrig.) bei 793·3 Millim.; spec. Gew. 1·5435 bei 0° (14, 104).

2. Jodür des Methylpropylcarbinols, secundär, CH_3·CH_2·CH_2·CHJ·CH_3, wurde erhalten durch Vereinigung von Jodwasserstoff mit Propyläthylen (50) oder mit symmetrischem Methyläthyläthylen (51), sowie durch Ueberführung des Methylpropylcarbinols in das entsprechende Jodür (53). Siedep. 146° bei 763 Millim. Spec. Gew. = 1·537 bei 0° (50, 39).

3. Diäthylcarbinoljodür, CH_3·CH_2·CHJ·CH_2·CH_3, aus Diäthylcarbinol. Siedep. 145° bei 763·8 Millim.; spec. Gew. 1·528 bei 0° (51, 52).

4. Isoamyljodür, $(CH_3)_2$·CH·CH_2·CH_2J, entdeckt von CAHOURS, wird dargestellt, indem man in ein Gemenge von 14 Thln. Amylalkohol und 8 Thln. Jod 1 Th. resp. ein zur Entfärbung ausreichendes Quantum Phosphor einträgt. Das Destillat wird mit alkalihaltigem Wasser gewaschen und rectificirt (54). Reines Isoamyljodür kann auch durch Zerlegung von Isoamyläthyläther mit Jodwasserstoff gewonnen werden (55). (WISCHNEGRADSKY, l. c. pag. 361). Dasselbe siedet bei 148° unter 768 Millim. Druck (55). Spec. Gew. = 1·4676 bei 0° (56). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht neben Amylen Aethylamyläther (57); Kalium, Natrium erzeugen Diamyl (s. d.).

5. Jodür des Methylisopropylcarbinols, $(CH_3)_2$·CH·CHJ·CH_3, kann nicht durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylisopropylcarbinol dargestellt werden, da hierbei eine Umlagerung zu tertiärem Jodür stattfindet (58). Dagegen entsteht es durch Vereinigung von Isopropyläthylen und Jodwasserstoff (23). Siedep. 137—139°. Mit alkoholischem Kali verwandelt es sich in Trimethyläthylen (59, 60).

6. Jodür des Dimethyläthylcarbinols, tertiär, $(CH_3)_2$·CJ·C_2H_5, entsteht durch Behandlung von Dimethyläthylcarbinol (42, 38), wie auch von Methylisopropylcarbinol (58) mit Jodwasserstoff; ferner durch Vereinigung des letzteren mit Trimethyläthylen (42), oder mit unsymmetrischem Methyläthyläthylen (55), Siedep. 127—128°; spec. Gew. = 1·524 bei 0° (38).

Durch Kali wird es in Trimethyläthylen umgewandelt (42).

7. Jodür des optisch rechtsdrehenden Amylalkohols, Constitution wahrscheinlich $\frac{CH_3}{C_2H_5}$:CH·CH_2J aus rechtsdrehendem Alkohol dargestellt, siedet bei 144—145°; spec. Gew. = 1·54 bei 15° (27). Dasselbe ist linksdrehend (vergl. rechtsdrehenden Amylalkohol).

Nitropentan, $C_5H_{11}(NO_2)$, entdeckt von V. MEYER und STÜBER, wird durch Einwirkung von Isoamyljodür auf trocknes salpetrigsaures Silber dargestellt (61). Die Herstellung eines constant

siedenden Produkts ist sehr schwierig und noch nicht völlig geglückt. Farbloses, in Wasser unlösliches Oel; Siedep. 148—160°. In starker Kalilauge löst sich Nitropentan beim Erwärmen auf 100°, langsamer in der Kälte, unter Bildung von salpetrigsaurem Kalium. Die Lösung giebt mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit die Rothfärbung wie die anderen primären Nitroderivate der Fettreihe; die saure Lösung mit Aether geschüttelt, giebt an diesen eine in Alkalien mit rother Farbe lösliche Substanz ab, wahrscheinlich Amylnitrolsäure (62).

Amylamine.

Normales Amylamin, $C_5H_{11}NH_2$, aus dem Amid der normalen Capronsäure durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung erhalten, siedet bei 103° (105).

Isoamylamin, $C_5H_{11}\cdot NH_2$, entdeckt von WURTZ (63); wird dargestellt durch Destillation von cyansaurem oder cyanursaurem Amylester mit Kali (63), 64). Bei dieser Reaction entstehen auch Di- und Triamylamin (65). Die Base wird durch Umkrystallisiren des Chlorhydrates gereinigt. Dieselbe entsteht ferner beim Erhitzen von Isoamyljodür (66) oder -Chlorür (67) mit Ammoniak; beim Erhitzen von isoamylschwefelsaurem Kali mit alkoholischem Ammoniak auf 250° (68); bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Salzsäure und Zink) auf Valeronitril (69); beim Erhitzen von Leucin auf 180° (70); aus Isocapronamid durch Brom und Kali (105); bei der trockenen Destillation von Knochen (71), ist daher auch im rohen Knochenöl enthalten. Es bildet sich ferner bei der Behandlung von Horn (72) oder von Wolle (73) mit Kalilauge und ist endlich als ein Produkt der Fäulniss von Hefe (74, 75), Weizenmehl (76), Käse (77) beobachtet.

Das Isoamylamin bildet eine farblose brennbare Flüssigkeit vom Siedep. 95·5; spec. Gew. = 0·7517 bei 22·5° (67); löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, schlägt Metallbasen aus ihren Salzlösungen nieder. Mit salpetriger Säure liefert sie salpetrigsaures Isoamyl, mit Schwefelkohlenstoff Isoamyldithiocarbaminsäure (s. d.); Oxydation mit Chromsäure verwandelt die Base in Valeriansäure (78).

Salze: $C_5H_{11}\cdot NH_2\cdot HCl$, in Wasser und Weingeist lösliche Schuppen (63) $C_5H_{11}\cdot NH_2\cdot HBr$, löslich in Wasser und Weingeist (63); $(C_5H_{11}\cdot NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$ goldgelbe Schuppen (63).

Derivate des Isoamylamins.

Oxyisoamylamin, $C_5H_{10}\cdot OH\cdot NH_2$. Das salzsaure Salz entsteht neben dem des Valerylamins, $C_5H_9NH_2\cdot HCl$, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Amylenchlorhydrin (WURTZ) (79), Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{13}ONCl)_2PtCl_4$, bildet orangerothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Aus dem Platindoppelsalz wird durch conc. Kalilauge die Base frei gemacht, welche sich mit Wasserdämpfen überdestilliren lässt. Aus dem wässrigen Destillat scheidet sich dieselbe auf Kalizusatz als ein unzersetzt destillirbares Oel von ammoniakalischem Geruch ab. Dasselbe ist in Wasser löslich und besitzt alkalische Reaction. Siedep. 160 bis 170° (79).

Diäthylisoamylamin, $C_5H_{11}\cdot N(C_2H_5)_2$, Bildung vergl. bei Triäthylisoamyliumoxydhydrat. Oel vom Siedep. 154°; wenig löslich in Wasser; bildet krystallinische, aber zerfliessliche Salze und ein in schönen orangegelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz (HOFMANN) (80).

Methyläthylisoamylamin, $C_5H_{11}\cdot NCH_3\cdot C_2H_5$, Bildung vergl. bei Methyldiäthylisoamyliumoxydhydrat. Farbloses, gewürzhaft riechendes, in Wasser etwas lösliches Oel vom Siedepunkt 135°; die Salze krystallisiren, das Platindoppelsalz bildet leicht lösliche gelbe Nadeln (80).

Triäthylisoamyliumjodür, $C_5H_{11}\cdot N(C_2H_5)_3J$, entsteht durch Einwirkung von Triäthylamin auf Isoamyljodür (80); fettglänzende Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether sind.

Triäthylisoamyliumoxydhydrat, bildet sich durch Behandlung des Jodürs mit Silberoxyd (80); eine alkalische Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Diäthylisoamylamin und Aethylen zerfällt. Die Chlorwasserstoffverbindung bildet zerfliessliche Blätter, das Nitrat harte beständige Nadeln, das Sulfat eine gummiartige Masse, das Platindoppelsalz hellgelbe Nadeln.

Methyldiäthylisoamylammoniumjodür, $C_5H_{11}\cdot N(C_2H_5)_2CH_3\cdot J$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylisoamylamin (80). Weisse Krystalle.

Methyldiäthylisoamylammoniumoxydhydrat wird aus dem Jodür mit Silberoxyd gewonnen (80); alkalische Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Methyläthylisoamylamin und Aethylen zerfällt; es bildet krystallisirende Salze und ein Platindoppelsalz.

Trimethylisoamylammoniumsalze. Amylbromür und Trimethylamin vereinigen sich bei 100°. Die durch Alkali abgeschiedene Base bildet ein hygroskopisches Chlorür: $C_5H_{11}\cdot N(CH_3)_3Cl$ und ein Platindoppelsalz in tafelförmigen Krystallen (81). Die Jodwasserstoffverbindung wird durch Jod in weingeistiger Lösung in ein Trijodid, $C_5H_{11}\cdot N(CH_3)_3J_3$, verwandelt, welches dunkelbraune, rhombische, bei 80° schmelzende Prismen bildet (82).

Tertiär-Amylamin, Dimethyläthylcarbinamin, $(CH_3)_2C_2H_5\cdot C\cdot NH_2$. Diese Constitution kommt wahrscheinlich dem zuerst von WURTZ (83) durch mehrtägiges Erhitzen von Pseudoamylharnstoff mit concentrirter Kalilauge auf 150° dargestellten Amylamin zu, da das Jodür, welches den Ausgangspunkt der Darstellung des Harnstoffderivates bildete (erhalten durch Vereinigung von Jodwasserstoff mit gewöhnlichem Amylen, resp. Trimethyläthylen, vergl. d.) wahrscheinlich die tertiäre Structur hatte. Dieselbe Base entsteht auch als Nebenprodukt bei der Ueberführung des Jodürs des Dimethyläthylcarbinols in das Nitril der Dimethyläthylessigsäure und in diese selbst (84), sowie bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodür auf Silbercyanat und Zerlegung des gebildeten cyansauren Esters durch concentrirte Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr (85).

Das tertiäre Amylamin bildet eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,755 bei 0°, welche bei 78,5° siedet und bis 250° ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Die wässrige Lösung fällt Metallsalze, Kupferoxydhydrat wird im Ueberschuss wieder gelöst (83).

Die Chlorwasserstoffverbindung, $C_5H_{11}\cdot NH_2\cdot HCl$, ist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt aus letzterem nach Aetherzusatz in Quadratoctaedern (83), das Platindoppelsalz wie das Golddoppelsalz in monoklinen Krystallen (83). Brom erzeugt durch Substitution $C_5H_{12}BrN$, ein schweres, dunkelgelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel (83).

Butylamylamin mit tertiären Radicalen, $C(CH_3)_3NH\cdot C(CH_3)_2C_2H_5$. Das Jodür dieser Base entsteht durch Vereinigung von Trimethylcarbinamin mit tertiärem Amyljodür. Es ist unbeständig und zerfällt schon beim Aufbewahren oder beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von Trimethylcarbinamin (85).

Diisoamylamin, $(C_5H_{11})_2NH$, entsteht neben der Mono- und Triisoamylverbindung bei der Einwirkung von Isoamyljodür (86) oder Amylchlorür (87) auf Ammoniak; ferner beim Erhitzen des cyansauren oder cyanursauren Amylesters (65). Wird dargestellt durch Vereinigung von Isoamylbromür mit Amylamin und Zerlegung des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes (86). Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,7825 bei 0° (65); Siedep. 187° (88, 89); schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether. Das jodwasserstoffsaure Salz bildet Tafeln (90); das Chlorhydrat ist sehr schwer löslich in Wasser (86, 90), das Platindoppelsalz bildet kleine rothgelbe klinorhombische Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind (65).

Triisoamylamin, $(C_5H_{11})_3N$, entsteht als bromwasserstoffsaures Salz durch Vereinigung von Isoamylbromür und Amylamin und direkt durch Destillation von Tetraisoamylammoniumoxydhydrat (86). Die Angaben über die Siedpunkte differiren stark (86, 65, 87); nach der jüngsten liegt derselbe bei 237° (87). Das Chlorhydrat bildet perlmutterglänzende, in Wasser schwer, leicht in Weingeist und

Aether lösliche Krystalle, welche unter 100° schmelzen; das Platindoppelsalz in Wasser unlösliche rhombische Säulen (86, 87).

Tetraisoamylammoniumjodür, $(C_5H_{11})_4NJ$, entsteht wenn man Isoamyljodür 3—4 Tage lang mit Triisoamylamin zum Sieden erhitzt (86), ferner neben andern Amylbasen beim mehrwöchentlichen Kochen von Ammoniakwasser mit überschüssigem Amyljodür. Monokline Krystalle (91), welche sich in Wasser schwer lösen.

Tetraisoamylammoniumoxydhydrat, $(C_5H_{11})_4N \cdot OH$, wird aus dem Jodür durch Alkali freigemacht, als ein Oel, welches bei Ausschluss von Kohlensäure in grossen Krystallen eines Hydrates anschiesst, das beim Schmelzen Krystallwasser verliert und dann eine zähe, halbfeste, durchsichtige zerfliessliche Masse bildet. Beim Erhitzen zerfällt es in Triamylamin, Amylen und Wasser (86). Das Chlorür bildet zerfliessliche Blätter, das Nitrat plattenförmige rhombische Combinationen (91), das Sulfat haarförmige Fäden, das Platindoppelsalz einen käsigen Niederschlag, der sich allmählich in orangegelbe Nadeln umsetzt (86).

Phosphine und Arsine des Isoamyls.

Isoamylphosphin, $C_5H_{11}PH_2$, wird dargestellt durch Digestion von 2 Mol. Isoamyljodür mit 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd in Röhren bei 140—150°. Das Produkt wird mit Wasser zersetzt und destillirt. Die primäre Base geht über, während die secundäre im Rückstand verbleibt (HOFMANN) (92). Farblose auf Wasser schwimmende Flüssigkeit vom Siedep. 106—107°, absorbirt mit Begierde Sauerstoff.

Diisoamylphosphin, $(C_5H_{11})_2PH$, wird durch Destillation des Rückstandes von der Darstellung des Isoamylphosphins (s. d.) mit Natronlauge gewonnen. Farblose Flüssigkeit; Siedep. 210—215°; wird an der Luft oxydirt unter Entwicklung weisser, im Dunkeln leuchtender Nebel (92).

Triisoamylphosphin, $(C_5H_{11})_3P$, wurde noch nicht völlig rein erhalten durch Einwirkung von Isoamyljodür auf Diisoamylphosphin und Zersetzung des Jodürs durch Kali. Braunes bei ca. 300° destillirendes Oel. Verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Sauerstoff, Schwefel, Jodmethyl (92).

Tetraisoamylphosphoniumjodür, $(C_5H_{11})_4PJ$, wird durch Vereinigung von Isoamyljodür mit Triisoamylphosphin dargestellt. Das Jodür wird durch Kali als ein zähes Liquidum abgeschieden, welches sehr langsam zu einer krystallinischen Masse erstarrt (92).

Trimethylisoamylphosphoniumjodür, $(CH_3)_3C_5H_{11} \cdot PJ$, langsam erstarrender Syrup; das Platindoppelsalz bildet tieforangegelbe Nadeln (93).

Triäthylisoamylphosphoniumjodür und Oxydhydrat, $(C_2H_5)_3C_5H_{11} \cdot P \cdot OH$. Durch Vereinigung von Isoamyljodür mit Triäthylphosphin entsteht ein krystallinisches Jodür, aus welchem durch Silberoxyd die Base freigemacht wird. Das Platindoppelsalz krystallisirt in Prismen, welche sich wenig in Weingeist, leicht in Wasser lösen (93).

Isoamylphosphinsäure, $C_5H_{11}PO \cdot (OH)_2$, entsteht durch Oxydation von Isoamylphosphin mit einem Gemenge gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und solcher von 1,2 spec. Gew. Zur Entfernung der Phosphorsäure wird mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure und Bleiacetat versetzt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und verdunstet (94). Die Isoamylphosphinsäure bildet perlmutterglänzende rhombische Blättchen, welche bei 160° schmelzen. Das Silbersalz, $C_5H_{11}:PO \cdot (OAg)_2$, ist weiss, amorph.

Diisoamylphosphinsäure (94).

Triisoamylphosphinoxyd entsteht durch Oxydation des Triisoamylphosphins an der Luft und bildet daher stets ein Nebenprodukt bei der Darstellung des letzteren (94). Krystallinische über 360° siedende Masse, welche bei 60—65° schmilzt. Löslich in Alkohol, daraus durch Wasser fällbar.

Arsendimethyldiisoamyliumjodür, $(CH_3)_2(C_5H_{11})_2AsJ$, entsteht durch Erhitzen von Isoamyljodür oder Bromür mit Kakodyl auf 180°. Grosse, perlglänzende, in Weingeist lösliche Tafeln. Mit Silberoxyd entsteht daraus die freie Base, mit Silbernitrat, -sulfat die entsprechenden Salze (95).

Isoamyltellurid, dessen Zusammensetzung (vielleicht $(C_5H_{11})_2Te$) mit Sicherheit noch nicht ermittelt werden konnte, entsteht durch Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalk mit Tellurkalium (WÖHLER und DEAN) (96). Rothgelbes, in Wasser unlösliches, schweres Oel. Siedep. ca. 198°. Scheidet beim Erhitzen krystallinisches Tellur aus; oxydirt sich, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, zu einer weissen Verbindung. Beim Auflösen in Salpetersäure bildet sich ein Oel, welches aus siedendem Wasser in rhombischen Tafeln krystallisirt, deren Zusammensetzung dem salpetersauren Telluräthyl (vergl. pag. 107) zu entsprechen scheint. Daraus entstehen durch Wechselzersetzung ein Jodür, Bromür, Chlorür. Das letztere, mit Silberoxyd und Wasser behandelt, liefert eine Base: Telluramyloxydhydrat von alkalischer Reaction, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt.

Metallamylverbindungen.

Antimondiisoamyl, $Sb(C_5H_{11})_2$. Zerreibt man Antimonkalium (erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichte Weinstein und Antimon) mit $\frac{1}{2}$ Vol. Sand zu Pulver, durchfeuchtet mit Isoamyljodür und destillirt, so geht nach dem überschüssigen Jodür Antimondiisoamyl über (BERLÉ) (97). Erschöpft man dagegen nach Vertreibung des Jodürs die mit Wasser aufgeweichte Masse mit Aether, so gewinnt man Antimontriisoamyl, welches nach Verjagung des Aethers zurückbleibt. Alle Operationen sind bei Luftabschluss im Kohlensäurestrom vorzunehmen.

Das Antimondiisoamyl bildet eine grüngelbe leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt, sich in Aether und Weingeist löst und mit Verbreitung eines Antimonrauchs leuchtend brennt. Die ätherische Lösung verwandelt sich an der Luft in das Carbonat, $CO[OSb(C_5H_{11})_2]_2$, eine zähe, in Weingeist und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Masse. Auch das Sulfat, Nitrat sind amorphe Substanzen, das Chlorür zäh, unkrystallisirbar.

Antimontriisoamyl, $Sb(C_5H_{11})_3$. Darstellung vergl. Antimondiisoamyl. Durchsichtige schwach gelbliche Flüssigkeit von spec. Gew. 1,1333 bei 17°; wenig in Alkohol, leicht in Aether, nicht in Wasser löslich; zersetzt sich beim Destilliren (97, 98). Bei der langsamen Verdunstung der ätherischen Lösung bildet sich Antimontriisoamyloxyd, $Sb(C_5H_{11})_3O$, ein gelbes zähes Harz, welches sich nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löst. Durch Behandlung mit Säuren oder durch Wechselzersetzung mit dem Chlorid, Jodid wurden folgende salzartige Verbindungen erhalten, in welchen die Gruppe, $Sb(C_5H_{11})_3$, wie ein zweiwerthiges Metall fungirt.

Chlorid, $Sb(C_5H_{11})_3Cl_2$, zähe, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether lösliche Masse.

Jodid, $Sb(C_5H_{11})_3J_2$, gleicht dem Chlorid.

Bromid, $Sb(C_5H_{11})_3Br_2$, desgl.

Sulfat, $SO_4[Sb(C_5H_{11})_3]$, nicht krystallisirbares, in Weingeist lösliches Oel.

Nitrat, $(NO_3)_2[Sb(C_5H_{11})_3]$, krystallisirt aus Weingeist in dünnen, weissen, seideglänzenden Nadelsternen, welche bei 20° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Aether.

Bleitriisoamyl, Zusammensetzung wahrscheinlich $(C_5H_{11})_6Pb_2$, wurde dargestellt durch Behandlung von Isoamyljodür mit einer Legirung von 3 Thn. Blei und 1 Th. Natrium. Man extrahirt das Produkt mit Aether, destillirt nach Zusatz von etwas Weingeist und fällt den Rückstand mit Wasser (KLIPPEL) (99).

Nicht flüchtiges Oel, dessen in der Wärme entwickelte Dämpfe die Schleimhäute reizen. Es lässt sich entzünden und verbreitet dann einen Bleioxydrauch.

Bleitriisoamyljodür, $(C_5H_{11})_3PbJ$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Bleiisoamyl, in Aetherweingeist gelöst, und Verdunsten der filtrirten Lösung. Weisse seideglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und unter 100° schmelzen (99).

Bleitriisoamylchlorür, $(C_5H_{11})_3PbCl$ (99).

Bleitriisoamyloxydhydrat wird durch Zersetzung des Jodürs in weingeistiger Lösung mit Silberoxyd gebildet. Zähes Oel von schwach alkalischer Reaction (99).

Quecksilberisoamyl, $Hg(C_5H_{11})_2$, entdeckt von FRANKLAND und DUPPA, bildet sich entsprechend dem Quecksilberäthyl (s. d.) bei der Einwirkung von 5 Thn. Isoamyljodür mit 1 Th. essigsaurem Aethyl auf Natriumamalgam (0,2§ Na) (100). In Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und lange haftendem Geschmack. Spec. Gew. 1,6663 bei 0°. Beim Erhitzen oder beim Destilliren im Vacuum scheidet sich viel metallisches Quecksilber aus; kann mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirt werden. Zink verwandelt es beim Erwärmen in Zinkisoamyl (s. d.); festes Jod reagirt heftig, fügt man aber zu einer ätherischen Lösung von Quecksilberisoamyl allmählich Jodtinctur und Jod, so scheiden sich Krystalle von

Quecksilberisoamyljodür, $C_5H_{11}\cdot HgJ$ aus. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in perlglänzenden Blättchen; schmilzt bei 122° und sublimirt im Luftstrom unverändert; bei 140° beginnt Zersetzung. Es löst sich leicht in Aether, wenig in kochendem Wasser und Weingeist (100).

Quecksilberisoamylchlorür, $C_5H_{11}\cdot HgCl$, bildet sich bei tropfenweiser Einwirkung von Quecksilberisoamyl auf Chlorgas oder durch Wechselwirkung zwischen ersterem und Quecksilberchlorid (vergl. Quecksilberäthylchlorür, pag. 111). Schöne, bei 86° schmelzende, sublimirbare Nadeln (100).

Zinkisoamyl, $Zn(C_5H_{11})_2$, entdeckt von FRANKLAND, entsteht durch Erwärmen von Isoamyljodür mit Zink auf 180° oder durch 36stündiges Erhitzen von Quecksilberisoamyl mit Zink auf 130° bei Luftabschluss. Das Produkt wird rectificirt (101). Farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 220°; spec. Gew. 1,022 bei 0°. Entzündet sich nicht an der Luft; in Sauerstoff getropft entflammt jeder Tropfen mit schwacher Explosion. Langsame Oxydation erzeugt die Oxyde: $C_5H_{11}Zn(OC_5H_{11})$ und $Zn(OC_5H_{11})_2$. Beim Erhitzen auf 240° findet Zersetzung statt unter Bildung von Amylen und Pentan. Mit Jod entsteht Isoamylzinkjodür, $C_5H_{11}\cdot ZnJ$ und zuletzt Jodzink (101).

Zinnisoamyle entstehen bei der Behandlung von Isoamyljodür mit Zinnnatrium (im Gemenge mit Sand 102) unter starker Wärmeentwicklung. Ihre Trennung ist eine umständliche und beruht auf dem verschiedenen Verhalten zu Aether, Weingeist, Säuren (GRIMM) (102, 103). Sie bilden schmierige, nicht flüchtige Massen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Aether sind. Die Löslichkeit in Weingeist nimmt mit dem Gehalt dieser Verbindungen an Zinn ab. Dieselben oxydiren sich an der Luft, besonders rasch in ätherischer Lösung. Salpetersäure wirkt heftig, Chlor, Brom, Jod ebenso unter Wärmeentwicklung. Angaben liegen vor über folgende Verbindungen des Zinndiisoamyls (Stannamyl), $Sn(C_5H_{11})_2$: Oxyd, $Sn(C_5H_{11})_2O$, weiss amorph. Chlorid, $Sn(C_5H_{11})_2Cl_2$, bei 4—5° krystallinisch erstarrendes, in Weingeist und Aether lösliches Oel; brennbar mit grüngesäumter Flamme.

Sulfat, $SO_4[Sn(C_5H_{11})_2]$, weiss amorph. Verbindungen des Zinnisoamyls, SnC_5H_{11}, (Bistannamyl). Oxyd, $[Sn(C_5H_{11})]_2O$, terpentinartige Masse, leicht löslich in Aether. Chlorid, $SnC_5H_{11}\cdot Cl$ dickflüssig. Verbindungen des doppelt Zinndiisoamyl, (Bistannbiamyl, GRIMM's Methylenstannamyl), $[Sn(C_5H_{11})_2]_2$. Oxyd, $[Sn(C_5H_{11})_2]_2O$ terpentinartig. Sulfat, $[Sn(C_5H_{11})_2]_2SO_4$, amorph, durchsichtig, löslich in Weingeist. Chlorid, $[Sn(C_5H_{11})_2]_2Cl_2$, krystallisirt in Säulen, welche bei 70° schmelzen. Verbindungen des Zinntriisoamyls, (Stannsesquiamyl, GRIMM's Meth-stannamyl), $Sn(C_5H_{11})_3$. Das Oxyd, $[Sn(C_5H_{11})_3]_2O$, bildet ein dickes Oel; Sulfat, $[Sn(C_5H_{11})_3]_2SO_4$, amorph durchsichtig, löslich in Weingeist und Aether. Chlorid, $Sn(C_5H_{11})_3Cl$, gelbes in Weingeist lösliches Oel.

Ausserdem wurden Verbindungen eines Zinntetraisoamyls (Bistannquadridiamyl, GRIMM's Methstannbiamyl), $Sn(C_5H_{11})_4$, mit Sauerstoff, Jod, Chlor beschrieben, deren Existenz jedoch, weil mit der Vierwerthigkeit des Zinns in Widerspruch stehend, in Zweifel zu ziehen ist.

Bei dem Versuch, die Produkte der Einwirkung von überschüssigem Amyljodür auf Zinnnatrium durch Destillation zu isoliren, wurde eine bei 302—305° siedende farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Sn(C_5H_{11})_3J$ erhalten. Diese entwickelte mit conc. Kalilauge unter

Zusatz festen Kalis die farblose Base, $Sn(C_5H_{11})_3OH$, welche sich in der Vorlage als ein farbloses, klares, alkalisches Oel verdichtete, das bei 0° nicht erstarrte. Dasselbe verband sich mit Essigsäure zu einem in langen Nadeln krystallisirenden Salz (103). EMMERLING.

Amylalkohol, -äther, -ester*). 1. Normaler, primärer Amylakohol, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ entdeckt von LIEBEN und ROSSI. Zur Reindarstellung wurde Normalbutylalkohol in das Cyanür übergeführt (1), dieses in nor-

*) 1) LIEBEN u. ROSSI, Ann. 158, pag. 150, 171. 2) Dies., Ann. 159, pag. 58. 3) Dies., Ann. 159, pag. 70. 4) SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 268. 5) WISCHNEGRADSKY, Ann. 190, pag. 328. 6) PIERRE u. PUCHOT, Ann. 163, pag. 286. 7) POPOFF, Ann. 162, pag. 152. 8) PASTEUR, GMELIN, Suppl. II., pag. 1041. 9) LEY, Ber. 6, pag. 1362. 10) ERLENMEYER u. HELL, Ann. 160, pag. 276. 11) BALBIANO, Jahresber. d. Ch. 1876, pag. 348, Ber. 9, pag. 1437. 12) PIERRE, GMELIN V., pag. 546. 13) BARTH, GMELIN, Suppl. II., pag. 1042. 14) FRIEDEL, GMELIN, Suppl. II., pag. 1040. 15) WURTZ, Ann. 134, pag. 301. 16) KÖBIG, Ann. 195, pag. 99. 17) FRÖLICH, Ann. 202, pag. 295, Nota. 18) LAMY, GMELIN, Suppl. II., pag. 1044. 19) BAUER u. KLEIN, Ann. 147, pag. 249. 20) LE BEL, Ber. 6, pag. 1314. 21) CONRAD und BISCHOFF, Ann. 204, pag. 157. 22) BAKHOVEN, Jahresber. d. Ch. 1873, pag. 335 23) LE BEL, Jahresber. d. Ch. 1874, pag. 351; 1876, pag. 347. 24) Ders., Ber. 9, pag. 358. 25) Ders., Bull. soc. chim. 31, pag. 104. 26) WURTZ, Compt. rend. 66, pag. 1179. 27) FRIEDEL, Jahresb. d. Ch. 1869, pag. 513. 28) BIELOHOUBEK, Ber. 9, pag. 924. 29) SCHORLEMMER, Ann. 161, pag. 268. 30) LE BEL, Bull. soc. chim. 33, pag. 106, 147. 31) WURTZ, GMELIN, Suppl. II., pag. 1045. 32) MÜNCH, Ann. 180, pag. 339. 33) WINOGRADOW, Ann. 191, pag. 125. 34) POPOFF, Ann. 145, pag. 292. 35) ERMOLEJEW, Ann. 162, pag. 189. 36) GG. WAGNER u. SAYTZEFF, Ann. 175, pag. 351. 37) SAYTZEFF, Ann. 193, pag. 349. 38) FLAVITZKY, Ann. 165, pag. 157. 39) OSSIPOFF, Ber. 8, pag. 1240. 40) BUTLEROW, Ber. 10, pag. 81. 41) FLAVITZKY, Ann. 179, pag. 347. 42) GAULTIER u. RIECKHER, GMELIN, Suppl. II., pag. 1039. 43) WURTZ, Ann. chim. phys. [3] 46, pag. 223. 44) KEKULÉ, Ann. 75, pag. 275. 45) FRIEDEL, Ber. 2, pag. 715. 46) WILLIAMSON, Ann. 81, pag. 83. 47) FRIEDEL, Ber. 3, pag. 420. 48) WURTZ, Compt. rend. 57, pag. 479. 49) Ders., Ann. chim. phys. [4] 3, pag. 149. 50) WILLIAMSON, GMELIN, Suppl. II., pag. 1086. 51) Ders., ibid., pag. 1090. 52) MENDELEJEFF, ibid. 53) REBOUL und TRUCHOT, Ann. 144, pag. 244. 54) CHANCEL, Ann. 151, pag. 305. 55) HOFMANN, GMELIN V., pag. 584. 56) RIECKHER, ibid. 57) CHAPMAN u. SMITH, Zeitschr. d. Ch. 1868, pag. 174, 172. 58) BALARD, GMELIN V., pag. 584. 59) A. HILGER, Jahresber. d. Ch. 1874, pag. 352. 60) RENNARD, ibid. 61) GREENE, Jahresber. d. Ch. 1879, pag. 491. 62) GUTHRIE, Ann. 111, pag. 82. 63) BUNGE, GMELIN, Suppl. II., pag. 1082. 64) R. PICK, Jahresber. d. Ch. 1874, pag. 352. 65) CHAPMAN, Zeitschr. d. Ch. 1866, pag. 570. 66) Ders., Ber. 3, pag. 920. 67) CAHOURS, GMELIN V., pag. 578. 68) KEKULÉ, ibid. 69) CLARKE u. WHETSTONE, Ber. 11, pag. 1506. 70) BALBIANO, Ber. 9, pag. 1437. 71) CARIUS u. FRIES, GMELIN, Suppl. II., pag. 1074. 72) CARIUS, GMELIN, Suppl. II., pag. 1094. 73) ERDMANN u. GERATHEWOHL, GMELIN V., pag. 575. 74) MEDLOCK, ibid. 75) GUTHRIE, GMELIN, Suppl. II., pag. 1070. 76) FEHLING, Handwörterb. d. Ch. I., pag. 793. 77) KRAUT, Ann. 118, pag. 102. 78) CHEVRIER, Compt. rend. 68, pag. 924. 79) KOWALEWSKY, Ann. 119, pag. 309. 80) WILLIAMSON u. RAILTON, Ann. 92, pag. 350. 81) WEHRHAME u. HÜBNER, Ann. 132, pag. 283. 82) WURTZ, Ann. 58, pag. 75. 83) MENSCHUTKIN, Ann. 139, pag. 348. 84) CRAFTS, Jahresber. d. Ch. 1870, pag. 504, 506. 85) SCHIFF, Ann. Suppl. V., pag. 187. 86) EBELMEN u. BOUQUET, GMELIN V., pag. 572. 87) EBELMEN, GMELIN V., pag. 585. 88) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. chim. phys. [4], pag. 16—20; pag. 46. 89) MEDLOCK, GMELIN V., pag. 572. 90) ROESE, Ann. 205, pag. 227. 91) CAHOURS, GMELIN V., pag. 586. 92) MEDLOCK, GMELIN V., pag. 586. 93) SCHMITT u. GLUTZ, Ber. 1, pag. 169. 94) ERDMANN, J. pr. Ch. [1] 31, pag. 4. 95) BALARD, J. pr. Ch. [1] 34, pag. 135. 96) ZÖLLER u. GRETE, Ber. 8, pag. 955. 97) JOHNSON, GMELIN, Suppl. II., pag. 1076 u. 1140. 98) DESAINS, GMELIN V., pag. 583. 99) MEDLOCK, GMELIN V., pag. 615. 100) WURTZ, GMELIN V., pag. 615. 101) BISCHOFF, Ber. 5, pag. 85. 102) HOFMANN, Ber. 4, pag. 267. 103) CUSTEN, Ber. 12, pag. 1329. 104) CUSTEN, Ber. 12, pag. 1334. 105) HOFMANN, Ann. 115, pag. 260. 106) HUSEMANN, Ann. 126, pag. 297.

male Valeriansäure (2). Der aus dem Kalksalz der letzteren durch Destillation mit ameisensaurem Kalk gewonnene Aldehyd wurde durch Reduction mit Natriumamalgam in den normalen Alkohol übergeführt (3). Derselbe Alkohol entsteht auch, wenn man das Chlorderivat des normalen Pentans durch Kaliumacetat zerlegt und dann mit weingeistigem Kali behandelt (4). Vielleicht enthält auch das Fuselöl neben dem Isoamylalkohol eine gewisse Menge normalen Alkohols (5). Wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 137° bei 740 Millim. (corrig); spec. Gew. = 0·8296 bei 0° (3) Beim Oxydiren lieferte derselbe normale Valeriansäure.

Isoamylalkohol, primär; Gährungsamylalkohol, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH_2OH$ Derselbe bildet sich als ein Nebenprodukt der alkoholischen Gährung und bleibt bei der Rectification des Sprits in dem höher siedenden Antheil, dem sogen. Fuselöl zurück, welches ausser Amylalkohol auch noch Propyl- und Butylalkohol enthält. Je nach der Geschwindigkeit der Gährung und Natur der Rohmaterialien wird Amylalkohol in wechselnder Menge gebildet. Besonders reich daran ist das Fuselöl aus Kartoffeln-, Korn- Rübenmelassenbranntwein, welche ihren unangenehmen Geruch dieser Verbindung zuzuschreiben haben.

Zur Darstellung des Gährungsamylalkohols wird das Fuselöl durch Schütteln mit Wasser oder Kochsalzlösung von Weingeist befreit, das oben schwimmende Oel abgehoben und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium rectificirt. Die bei 128—132 übergehende Fraction enthält den Isoamylalkohol.

Der aus dem Fuselöl abgeschiedene Amylalkohol zeigte einen Siedep. von 130—130·2 bei 760 Millim.; das spec. Gew. betrug 0·8253 bei 0° (6). Derselbe zeigte eine schwache Linksdrehung (6); $\alpha = -2{,}4°$ (7). Die darauf gegründete Vermuthung, dass der Gährungsamylalkohol ein Gemenge sei einer inactiven und optisch links drehenden Modification, hat sich bestätigt. (8). Die Trennung beider beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Bariumsalze der entsprechenden Amylsulfosäuren (8, 10), welche durch sehr häufiges Umkrystallisiren zu reinigen sind. Das schwerer lösliche Salz enthält die inactive, das leichter lösliche Salz die active Modification (s. d.) Von dem ersteren lösen sich bei 18° in 100 Thln. Wasser 11 Thle., von dem letzteren bei 20° 18 Thle. (9, 10). Aus den Bariumsalzen liessen sich beide Modificationen durch Zerlegen mit verd. Schwefelsäure in der Wärme gewinnen. Der auf solche Weise dargestellte inactive Amylalkohol siedete bei 131·4° (corr.) bei 747 Millim. und hatte das spec. Gew. 0·8238 bei 0° (11).

Der Isoamylalkohol wurde auch künstlich dargestellt aus dem Aldehyd der Isovaleriansäure durch Reduction mit Natriumamalgam (14, 15). Da sich der synthetisch gewonnene Alkohol identisch erwies mit dem reinen inactiven Alkohol (11), so kann man an der angenommenen Structur des letzteren nicht zweifeln, welche übrigens auch durch die Darstellung von Isovaleriansäure durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäure bewiesen wurde (10).

Ein dem Siedepunkt nach mit Isoamylalkohol nahezu übereinstimmender und daher wahrscheinlich mit diesem identischer Alkohol kommt im Römisch-Camillenöl vor (16).

Der Isoamylkalkohol bildet eine wasserhelle dünnölige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen auf —23° oder darunter erstarrt (12). Der Geruch ist eigenthümlich, lange haftend, hustenreizend. Die Verbindung ist giftig und bewirkt je nach dem Verdünnungsgrad Berauschung oder Betäubung. Die eingeathmeten Dämpfe haben zuwèilen Schwindel und Ohnmacht zur Folge. Bei 13—14° löst sich der inactive Alkohol in ca. 50 Thln. Wasser; die Lösung wird beim Erwärmen auf 50° milchig (11). Mit Aether, Alkohol, conc. Essigsäure ist derselbe leicht mischbar.

Der Isoamylalkohol entzündet sich schwer und brennt mit weisser Flamme.

Chromsäuremischung oxydirt je nach Verhältnissen zu Valeriansäure oder Valeraldehyd. Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam, in der Wärme heftig unter Bildung von Valeraldehyd, Valeriansäure-Amyläther, Blausäure etc. Chlor reagirt unter Wärmeentwicklung und erzeugt als Endprodukt $C_5H_7Cl_5$; vorher entstehen die Derivate C_5H_9ClO und $C_5H_8Cl_2O$, welche sich wahrscheinlich vom Valeraldehyd ableiten, da der letztere Körper mit weingeistigem Kali Valeriansäure lieferte (13). Phosphorpentachlorid erzeugt Amylchlorür, Phosphor mit Brom oder Jod lassen resp. Amylbromür und -jodür (s. d.) entstehen.

Ein Gemenge von Isomylalkohol mit Chlorzink, auch manchen anderen wasserentziehenden Agentien, liefert beim Destilliren Amylen (vergl. Trimethyläthylen). Natrium bildet ein Natriumamylat, $C_5H_{11}NaO + 2C_5H_{12}O$, welches bei 250° die beiden Mol. des Alkohols abgiebt (17).

Thalliumamylat, $C_5H_{11}TlO$, Oel vom spec. Gew. 2·465 bei 0° (18).

Zinnchlorid-Amylat, $SnCl_4 2(C_5H_{12}O)$, farblose tafelförmige, an der Luft zerfliessliche, durch Wasser zersetzbare Krystalle (19.) Ueber ein Zinkamylat, $Zn(OC_5H_{11})_2$, vergl. bei Zinkisoamyl.

Optisch activer Amylalkohol. a) Linksdrehender, wahrscheinlich $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}:CH.CH_2OH$, wird erhalten aus dem leicht löslichen Antheil der aus Gährungsamylalkohol (s. d.) gewonnenen amylsulfosauren Bariumsalze. Die vollkommene Isolirung des activen Alkohols ist, wie aus den differirenden Angaben über das Drehungsvermögen hervorgeht, noch nicht gelungen. Die höchste Drehung, welche beobachtet wurde, entsprach der von 4·7 Thln. Zucker in 100 Thln. Wasser (9). Der Siedepunkt des aus dem Bariumsalz isolirten activen Amylalkohols liegt bei 128°; spec. Gew. bei 15° = 0·808 (9). In den übrigen Eigenschaften ist der active Alkohol vom inactiven wenig verschieden.

Eine Trennung des letzteren wurde auch auf seine Eigenschaft, durch Salzsäure weniger leicht ätherificirt zu werden, als inactiver Alkohol, zu gründen versucht (20). Durch Erhitzen des activen Alkohols mit festem Kalihydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 160° wird sein Polarisationsvermögen etwa auf die Hälfte verringert (l. c. (10) pag. 303).

Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde ein Gemenge von Aethylmethylessigsäure und Isopropylessigsäure erhalten (10, 21). Nimmt man an, dass die letztere von einer schwer zu beseitigenden Beimengung von inactivem Alkohol herrührte, so wird für den activen Alkohol die Constitution $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}:CH\cdot CH_2\cdot OH$, sehr wahrscheinlich, welche auch eine Unterstützung findet in der Uebereinstimmung mit dem VAN'T HOFF'schen Gesetze, dass alle bekannten optisch activen organischen Verbindungen ein assymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen. Für die angenommene Constitution spricht übrigens auch das Vorkommen von unsymmetrischem Methyläthyläthylen $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}:C:CH_2$ (s. d.) in den aus Gährungsamylalkohol gewonnenen Amylenen, sowohl in dem käuflichen mit Chlorzink bereiteten (vergl. Trimethyläthylen), als in dem Amylengemenge, welches durch Zerlegung des Jodürs des Gährungsalkohols erhalten wurde (vergl. Isopropyläthylen). Die Menge des aktiven Alkohols liess sich annähernd aus der Menge des in den betr. Amylenen vorkommenden unsymm. Methyläthyläthylens berechnen und wurde in einem Falle auf 12—13 § bestimmt (5).

b) Rechtsdrehender Amylalkohol. Es liegen Angaben vor über die Entstehung eines rechtsdrehenden Alkohols vom Siedepunkt 133 — 134° durch wiederholte Destillation von käuflichem Amylalkohol über festes Aetznatron (22), welchen jedoch von anderer Seite widersprochen wurde (24), ferner über die Bildung eines solchen vom Siedep. 127° beim Behandeln von gewöhnlichem Amylchlorür mit Natrium (23).

Von besonderem Interesse ist die Umwandlung von inactivem Alkohol in rechtsdrehenden durch die Einwirkung von Schimmelpilzen. Es entwickelte sich bei der Einsaat von Schimmelsporen in schwach linksdrehenden Alkohol nacheinander *Micoderma aceti*, Arten von *Oïdium* (weiss), *Penicillium* (grün). Die Flüssigkeit war nun, wenn man gewisse Versuchsbedingungen hinsichtlich der Acidität eingehalten hatte, rechtsdrehend (+ 28′ pro 10 Centim.). Der rechtsdrehende Alkohol lieferte ein linksdrehendes Jodür (— 48′ pro 10 Centim.) (25).

Methylpropylcarbinol, normal, secundär. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ wurde zuerst dargestellt von WURTZ (26) aus dem normalen Amylen, Aethylallyl. Dieses lieferte durch Addition von Jodwasserstoff ein secundäres Jodür, welches mit essigsaurem Silber in das entsprechende Acetat übergeführt wurde, aus welchem man durch Spaltung mit Kali den secundären Alkohol erhielt. Nach einem analogen Verfahren wurde aus dem in Schwefelsäure schwer löslichen Antheil des gewöhnlichen Amylens Methylpropylcarbinol erhalten (5). Dieses entsteht ferner durch Reduction von Methylpropylketon durch Natrium (27) resp. Natriumamalgam (2 ⅘ Na) und Wasser bei 44—45° (28).

Endlich wurde ein Alkohol, der hinsichtlich seines Siedepunkts und seines Oxydationsproduktes mit Methylpropylcarbinol übereinstimmt, aus normalem Pentan erhalten als das Produkt der Chloreinwirkung nacheinander mit Kaliumacetat und weingeistigem Kali behandelt wurde (29).

Das Methylpropylcarbinol ist eine, ähnlich wie Isoamylalkohol riechende Flüssigkeit, welche bei 759 Millim. Druck bei 120° siedet; spec. Gew. = 0·826 bei 0° (26). Löslich in 6 Vol. Wasser (28) [WURTZ gab Unlöslichkeit in Wasser an (26)]. Die Verbindung giebt die Jodoformreaction (28) (vergl. pag. 71). Beim Oxydiren mit Chromsäuremischung entsteht Methylpropylketon und als Endprodukte Essigsäure und Propionsäure (29, 28, 5). Aehnlich wirkt übermangansaures Kali (26).

Durch Aussaat von *Penicillium glaucum* verwandelt sich Methylpropylcarbinol in einen linksdrehenden Alkohol, welcher ein rechtsdrehendes Jodür (30) liefert.

Methylisopropylcarbinol, secundär, $\frac{CH_3}{CH_3}{:}CH \cdot CHOH \cdot CH_3$.

Der zuerst von WURTZ (31) als Amylenhydrat beschriebene, aus der Jodwasserstoffverbindung des käuflichen Amylens mit feuchtem Silberoxyd dargestellte Alkohol ist wahrscheinlich vorwiegend Dimethyläthylcarbinol gewesen, da man jetzt weiss, dass das secundäre Jodür bei den Versuchen, es in secundären Alkohol zu verwandeln, den tertiären Alkohol liefert [vergl. bei Isopropyläthylen und (5)].

Ein Alkohol von der obigen Constitution wurde erhalten durch Reduction von Isopropylmethylketon, in Benzol gelöst, mit Natrium (32) oder mit 2 ⅘ Natriumamalgam und Wasser bei 60—70° (5). Wider Erwarten bildet sich dieselbe Verbindung bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromacetylbromür. durch eine Reaction, deren Verlauf noch nicht ganz aufgeklärt ist (33). Flüssigkeit von unangenehmem, dem des Fuselöls ähnlichen Geruch. Siedep. 112·5° bei 760·4 Millim. (5); erstarrt nicht in einer Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium; spec. Gew. bei 0° = 0·833 (5); in Wasser leicht löslich (33). Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht Isopropylketon (5): Brom entzieht Wasser und erzeugt Amylenbromid (33), Jodwasserstoff liefert durch Umlagerung tertiäres Amyljodür (s. d.).

Diäthylcarbinol, secundär, $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. Dieser Alkohol wurde synthetisch dargestellt von WAGNER und SAYTZEFF durch Einwirkung von Zinkäthyl resp. einem Gemenge von Jodäthyl, Zink und etwas Zinknatrium auf ameisensaures Aethyl. Die Reaction verläuft vielleicht in zwei Phasen mit intermediärem

Eintritt der Gruppe $Zn \cdot OC_2H_5$ (36). Die schliessliche Reindarstellung gelang nur durch Ueberführen in Jodür, Acetat und Zerlegen des letzteren mit Kali oder auch durch Behandlung des Jodürs mit feuchtem Silberoxyd (36).

Schwer bewegliche Flüssigkeit, deren Dämpfe nach gewöhnlichem Amylalkohol riechen und zum Husten reizen. Siedep. 116—117° bei 736·3 Millim.; spec. Gew. 0·832 bei 0°; schwer löslich in Wasser. Beim Oxydiren mit Chromsäuremischung entstehen Diäthylketon und die Oxydationsprodukte desselben: Essigsäure und Propionsäure (36). Die Constitution dieses Alkohols wird auch durch die Thatsache bestätigt, dass das Cyanür desselben in eine mit FRANKLAND's Diäthylessigsäure identische Säure übergeführt werden konnte (37).

Dimethyläthylcarbinol, tertiär, $\frac{CH_3}{CH_3}:COH \cdot C_2H_5$, ist wahrscheinlich identisch mit dem von WURTZ aus der Jodwasserstoffverbindung des gewöhnlichen Amylens dargestellten sogen. Amylenhydrat (vergl. Methylisopropylcarbinol). Man erhält ferner Dimethyläthylcarbinol, wenn man den in Schwefelsäure löslichen Antheil des gewöhnlichen Amylens nach dem Verdünnen mit Wasser destillirt (38, 39, 40, 5). Auch aus der Jodwasserstoffverbindung des Isopropyläthylens erhält man, wenn man Jod nach bekannten Methoden durch (OH) substituiren will, stets den tertiären Alkohol (41, 5, 33). Eine Darstellung, welche zugleich einen Beweis für die angenommene Constitution enthält, besteht in der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpropionyl (34, 5).

Flüssigkeit vom Siedep. 102·5° bei 764·3 Millim. (5); erstarrt bei — 30° zu einer Masse kleiner Nadeln (35), deren Schmelzpunkt bei — 12° liegt (5, 40). Spec. Gew. bei 0° = 0·827 (5, 35) bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Aceton (5, 41).

Isoamyläther, $(C_5H_{11})_2O$, wurde zuerst erhalten von GAULTIER und RIECKHER durch Destillation von Fuselöl mit Schwefelsäure (42); entsteht auch durch Einwirkung von Silberoxyd auf Isoamyljodür (43) und bei trockner Destillation von amylschwefelsaurem Kalk (44). Eine bequeme Darstellung besteht in mehrstündigem Erhitzen von Amylalkohol mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts von Jodamyl auf 200° und Destillation des Produkts (45). Siedep. 176° (46). Spec. Gew. bei 0° = 0·7994 (43). Natrium zerlegt bei 300° in Natriumamylat, Amylen und Wasserstoff (47).

Pseudoamyläther, wahrscheinlich der Aether des tertiären Amylalkohols; $(C_5H_{11})_2O$ entsteht bei der Darstellung des tertiären Alkohols aus Jodwasserstoff-Amylen und Silberoxyd als Nebenprodukt (48). Gewürzhaft riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep. ca. 163°; spec. Gew. bei 0° = 0·876 (49); zerfällt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° in Amylen und Amylenhydrat (tertiären Alkohol).

Gemischte Amyläther.

Methylisoamyläther, $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumisoamylat; Siedep. 92° (50).

Aethylisoamyläther, $C_5H_{11} \cdot OC_2H_5$, wird durch eine analoge Reaction gebildet (51) oder durch Erwärmen von Isoamylchlorür (s. d.) mit alkoholischem Kali (53); Siedep. 112° (51); spec. Gew. 0·8036 bei 14·7° (52), zerfällt mit Bromwasserstoff bei 100° in Aethylbromür und Isoamylbromür (53).

Aethylpseudoamyläther, $C_5H_{11} \cdot O \cdot C_2H_5$, wahrscheinlich ein Derivat des tertiären Amylalkohols; entsteht, wenn die Bromwasserstoffverbindung des gewöhnlichen Amylens durch alkoholisches Kali zerlegt wird. Siedep. 102—103° bei 742 Millim.; spec. Gew. 0·759 bei 21°

(53); zerfällt mit Bromwasserstoff bei 100° in Aethylbromür, Bromwasserstoff-Amylen (wahrscheinlich tertiäres Bromür) und Wasser.

Normalpropyl-amyläther, $C_3H_7 \cdot O \cdot C_5H_{11}$; Siedep. 125—130° (54).

Ester des Amyls mit Mineralsäuren.

Salpetersaures Isoamyl; Isoamylnitrat; $NO_3C_5H_{11}$, entdeckt von HOFMANN, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Isoamylalkohol unter Zusatz von Harnstoff (55) oder von Ammoniumnitrat (56).

Zur Darstellung wurde auch empfohlen (57), 1 Vol. Salpetersäure von 1·36 spec. Gew. mit 3 Vol. conc. Schwefelsäure zu mischen, und dann in 150 Ccentim. des mit Wasser und Eis gekühlten Gemisches 50 Ccentim. Amylalkohol durch einen fast bis zum Boden des Gefässes reichenden Trichter unter beständigem Umrühren allmählich einfliessen zu lassen. Die an der Oberfläche sich ausscheidende Oelschicht wird mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Siedep. 147—148°; spec. Gew. = 1·00 bei 7—8° (57); unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig; die Dämpfe riechen unangenehm und erzeugen Kopfschmerzen. Bleibt beim Erhitzen mit Salz-, Essig-, Ameisen-, Oxalsäure unverändert (57).

Salpetrigsaures Isoamyl, Isoamylnitrit, $NO_2 \cdot C_5H_{11}$, wurde zuerst beobachtet von BALARD (58) beim Erwärmen von Fuselöl mit Salpetersäure neben Amylnitrat; bildet sich ferner beim Einleiten von salpetriger Säure in Fuselöl (58, 56) und wird auch am zweckmässigsten dargestellt, indem man reine salpetrige Säure in Isoamylalkohol einleitet, der auf 60—70° erwärmt wird. Das Destillat wird mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, entwässert und rectificirt (59). Amylnitrit bildet sich ferner beim Destilliren von Amylalkohol (30 Thle.), Kaliumnitrit (26 Thle.), in 15 Thln. Wasser gelöst, und Schwefelsäure (30 Thle.) (60, 61).

Blassgelbe Flüssigkeit; Siedep. 99° bei 756 Millim. (62); spec. Gew. 0·905 bei 14·5° (63); der Verbindung kommen eigenthümliche toxische und therapeuthische Wirkungen zu (64). Dieselbe zersetzt sich an der Luft, ihr Dampf verpufft bei 260° (62).

Verdünnte Schwefelsäure zerlegt den Ester etwas über 100° in schweflige Säure, Stickoxyd, valeriansaures Amyl (65), während conc. Schwefelsäure verkohlend wirkt. Beim Einleiten von Chlor entsteht das Derivat: $NO_2 \cdot C_5H_9Cl_2$, Dichlorisoamylnitrit, ein bei ca. 90° unter Zersetzung siedendes Oel, spec. Gew. 1·233 bei 12° (62); beim Erhitzen mit Phosphor löst sich dieser zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $(C_5H_{11})_2NPO_4$, welche Amylonitrophosphorige Säure genannt wurde (62) und als eine Vereinigung von je 1 Mol. salpetrigsaurem Isoamyl und isoamylphosphoriger Säure unter Austritt von H_2O gedacht werden kann. Amylnitrit wird bei 130° durch Ammoniak zersetzt in Wasser, Stickstoff und Amylalkohol (57).

Schwefelsaures Isoamyl, $SO_4(C_5H_{11})_2$, wurde erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in schwach erwärmtes Isoamylnitrit (CHAPMAN) (66): $2NO_2 \cdot C_5H_{11} + SO_2 = SO_4(C_5H_{11})_2 + 2NO$. Oelige, sehr zersetzliche Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Wasser in Amylalhohol und Schwefelsäure zerfällt. Jodwasserstoff reducirt zu Schwefelwasserstoff, Jod, Amyljodür.

Isoamylschwefelsäue, $SO_4H \cdot C_5H_{11}$; entdeckt von CAHOURS, entsteht beim Vermischen von Isoamylalkohol mit Schwefelsäure (67). Das längere Zeit gestandene Gemenge beider wird mit Wasser verdünnt, die Säure in das Barium- oder Bleisalz (68) verwandelt, aus welchen sie durch Schwefelsäure resp. Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Sie bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als ein farbloser, dünner Syrup zurück, der sich in wässriger Auflösung langsam, rascher beim Kochen in Amylalkohol und Schwefelsäure zerlegt.

Die Salze sind meist in Wasser und Weingeist löslich, krystallisiren gut, zersetzen sich beim Kochen der wässrigen Lösung.

Das Bariumsalz, $(SO_4C_5H_{11})_2Ba + 2H_2O$, bildet rhombische Tafeln (68); 100 Thle.

Wasser lösen 9·7 Thle. bei 10° (70); spec. Gew. 1·632 bei 22° (69). Analoge Zusammensetzung hat das Strontium und Calciumsalz; das Kaliumsalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln mit ½ Mol., das Natriumsalz in Krystallwarzen mit 1½ Mol. Wasser; das Bleisalz bildet Warzen oder Blättchen von der Zusammensetzung $(SO_4C_5H_{11})_2Pb + H_2O$. Frei von Krystallwasser sind das Ammonium- und Silbersalz.

Schwefligsaures Isoamyl, $SO_3(C_5H_{11})_2$, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelchlorür, S_2Cl_2, oder von Schwefeloxychlorür, $SOCl_2$, auf Amylalkohol (CARIUS u. FRIES) (71). Farbloses, dickes Oel, welches im Gasstrom unverändert zwischen 230—250° überdestillirt. Beim Schütteln mit warmem Wasser zerfällt es in amylschweflige Säure und Amylalkohol.

Schwefligsaures Aethyl-Amyl, $SO_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_{11}$, wurde erhalten durch Einwirkung von Amylalkohol auf das Chlorid der äthylschwefligen Säure (vergl. pag. 80). Gelbes Oel, welches bei 210° unter Verkohlung siedet (72).

Isoamylschweflige Säure, $SO_3(C_5H_{11})H$, wurde dargestellt durch tropfenweises Eintragen von Amylsulfhydrat in erwärmte Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. (ERDMANN u. GERATHEWOHL) (73); bildet sich auch bei der Einwirkung von Schwefelcyanamyl auf mässig starke Salpetersäure (74).

Wasserheller Syrup, der über Schwefelsäure langsam zu einer Krystallmasse erstarrt. Das Bariumsalz, $(SO_3 \cdot C_5H_{11})_2Ba$, bildet farblose, glänzende, fettig anzufühlende Blättchen, löslich in Wasser und Weingeist; analog zusammengesetzt sind das Blei-, Kupfer-, Silbersalz.

Isoamylphosphorsäure, $C_5H_{11} \cdot PO_4H_2$, entdeckt von GUTHRIE, entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Fuselöl und syrupöser Phosphorsäure auf 80° (75). Saure, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Flüssigkeit. Die Salze sind meist schwer löslich; ihre wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Das Bariumsalz, $C_5H_{11} \cdot PO_4Ba$, bildet seideglänzende Schuppen.

Diisoamylphosphorsäure, $(C_5H_{11})_2PO_4H$, wird dargestellt durch Behandlung von Fuselöl mit Phosphorchlorid (76) oder mit Brom und Phosphor (77). Farbloses, saures Oel; spec. Gew. 1·025 bei 20°; wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether löslich. Einbasische Säure. Die Salze der Alkalien krystallisiren nicht. Das Calciumsalz, $[(C_5H_{11})_2 \cdot PO_4]_2Ca$, bildet lange, weisse Nadeln, welche in der Kälte löslicher sind, als in der Wärme (77).

Thiophosphorsaures Isoamyl, $PO_3S(C_5H_{11})_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Natriumamylat (78). Farblose Flüssigkeit, welche sich im Dampfstrom unzersetzt destilliren lässt; spec. Gew. 0·849 bei 12°; unlöslich in Wasser.

Thioisoamylphosphorsäure, $C_5H_{11}PO_3SH_2$, entsteht bei der Reaction zwischen Phosphorsulfochlorid und Amylalkohol (78). Salze: $C_5H_{11} \cdot PO_3SNa_2$ und $C_5H_{11}PO_3SBa + H_2O$.

Dithiodiisoamylphosphorsäure, $(C_5H_{11})_2PO_2S_2H$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Fuselöl bei Wasserbadhitze (79). Farbloser, saurer Syrup, der sich beim Kochen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser löslich. Die Salze der schweren Metalle bilden Niederschläge, die meist unter 100° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol in der Wärme löslich sind. Das Bariumsalz, $[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2Ba$, bildet mikroskopische Nadeln, das Bleisalz, $[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2Pb$, rhombische Täfelchen.

Perthiophosphorsaures Isoamyl, $(C_5H_{11})_3PS_4$, entsteht als Nebenprodukt bei Darstellung der vorigen Verbindung. Gelbes in der Kälte nicht erstarrendes, widrig riechendes Oel, welches sich schon wenig über 100° unter Bildung von Amylsulfid zersetzt (79).

Phosphorigsaures Isoamyl, $PO_3(C_5H_{11})_3$, bildet sich durch Einwirkung von Natriumamylat auf Phosphortrichlorid (80), oder von Amylalkohol auf Cyanphosphor, $P(CN)_3$ (81). Ein in Wasser wenig lösliches, in Alkohol, Aether lösliches, im Wasserstoffstrom unzersetzt bei 236° destillirbares Oel (80).

Isoamylphosphorige Säure, $C_5H_{11}\cdot PO_3H_2$, entdeckt von WURTZ, entsteht neben phosphorigsaurem Isoamyl, Amylchlorür, diisoamylphosphoriger Säure und dem Chlorid der isoamylphosphorigen Säure bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Amylalkohol. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Gemenge von isoamylphosphoriger Säure und diisoamylphosphoriger Säure ab, aus welchem die erstere durch verdünnte Natriumcarbonatlösung aufgenommen wird, während letztere als neutrales Oel zurückbleibt. Aus der wässrigen Natriumcarbonatlösung wird isoamylphosphorige Säure durch Salzsäure ölartig ausgeschieden (82).

Farbloses Oel, welches in Wasser untersinkt und sich, frisch bereitet, darin löst, auf Zusatz von Salzsäure aus der Lösung wieder abgeschieden wird. Verändert sich beim Aufbewahren und wird in Wasser unlöslich; reducirt Silbersalze. Die Salze krystallisiren nicht und sind leicht zersetzbar. Das Bariumsalz trocknet zu einer weichen, zerfliesslichen Masse, das Bleisalz bildet einen käsigen Niederschlag.

Isoamylphosphorigsäurechlorid, $C_5H_{11}POCl_2$, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit; Siedep. 173°; spec. Gew. 1·109; durch Wasser zersetzbar (83).

Diisoamylphosphorige Säure, $(C_5H_{11})_2PO_3H$, ein farbloses neutrales Oel, spec. Gew. 0·967 bei 19,5°; siedet unter Zersetzung; verändert sich an der Luft und wird durch kochende Alkalien unter Bildung von phosphorigsaurem Salz umgewandelt (82).

Arsensaures Isoamyl wurde, wenn auch noch nicht völlig rein, durch Einwirkung von Amyljodür auf Silberarseniat erhalten (CRAFTS) (84). Selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

Arsenigsaures Isoamyl entsteht durch Einwirkung von Natriumamylat auf Arsenbromür. Siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 288°; bei 60 Millim. Druck unzersetzt bei 193—194° (84).

Borsaures Isoamyl, Triamylborat, $BO_3(C_5H_{11})_3$, entdeckt von EBELMEN und BOUQUET; wird dargestellt durch 12stünd. Erhitzen von 4 Thln. Amylalkohol mit 1 Th. wasserfreier Borsäure auf 160—180° (85) und bildet sich auch beim Sättigen des Amylalkohols mit gasförmigem Borchlorid (86). Farbloses, am Dochte brennbares Oel vom spec. Gew. 0·872 bei 0°; Siedep. 254° bei 760 Millim. (85).

Monoisoamylborat, $BO_2(C_5H_{11})$, findet sich in den Destillationsrückständen von der Darstellung des borsauren Isoamyls und kann auch direkt durch Erwärmen des letzteren mit Borsäure dargestellt werden (85). Dickes, gelbliches Oel; spec. Gew. = 0·971 bei 0°; unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig; entzündet sich selbst am Dochte nur schwierig.

Gemischte Borsäureisoamylester.

Diäthylisoamylborat, $BO_3(C_2H_5)_2(C_5H_{11})$. Siedep. 173—175°; spec. Gew. 0·858 bei 26° (85).

Aethyldiisoamylborat, $BO_3(C_2H_5)(C_5H_{11})_2$. Siedep. 210—215°; spec. Gew. 0·852 bei 28° (85).

Kieselsaures Isoamyl, $SiO_4(C_5H_{11})_4$, entsteht bei der Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Fuselöl (EBELMEN) (87). Farblose, brennbare Flüssigkeit vom Siedep. 322—325°; spec. Gew. = 0·868 bei 20°; löslich in Aether, Alkohol, Fuselöl; durch Wasser langsam zersetzbar.

Gemischte Isoamylester der Kieselsäure.

Kieselsäuredimethyldiisoamylester, $SiO_4(CH_3)_2(C_5H_{11})_2$; Siedep. 225—235° (88).

Kieselsäureäthyltriisoamylester, $SiO_4(C_2H_5)(C_5H_{11})_3$; Siedep. 280—285°; spec. Gew. 0·913 bei 0° (88).

Kieselsäurediäthyldiisoamylester, $SiO_4(C_2H_5)_2(C_5H_{11})_2$; Siedep. 245—250°; spec. Gew. 0·915 bei 0° (88).

Kieselsäuretriäthylisoamylester, $SiO_4(C_2H_5)_3(C_5H_{11})$; Siedep. 216—225° (88).

Kohlensaures Isoamyl, $CO_3(C_5H_{11})_2$, entdeckt von MEDLOCK (89), wird dargestellt durch Kochen von chlorkohlensaurem Isoamylester mit Amylalkohol (90). Farblose Flüssigkeit; Siedep. 228·7° (corrig.); spec. Gew. 0·912 bei 15° (90).

Kohlensäureäthylisoamylester, $CO_3(C_2H_5)(C_5H_{11})$; Siedep. 182·3°; spec. Gew. 0·924 bei 27° (90).

Chlorkohlensaures Isoamyl, $ClCO\cdot OC_5H_{11}$, wurde zuerst beobachtet von CAHOURS bei der Einwirkung von Amylalkohol auf Perchloroxalsäuremethylester (91): $C_2O_4(CCl_3)_2 + 4C_5H_{11}\cdot OH = C_2O_4(C_5H_{11})_2 + 2Cl\cdot CO_2\cdot C_5H_{11} + 4HCl$; entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kohlensäureäthylisoamylester (90). Wird dargestellt durch Behandlung von Amylalkohol mit Chlorkohlenoxyd (92, 90). Oelige Flüssigkeit, welche bei 154·3° (corr.) siedet; spec. Gew. 1·032 bei 15° (90).

Carbaminsaures Isoamyl, $NH_2\cdot CO\cdot OC_5H_{11}$, entsteht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf chlorkohlensaures Isoamyl (99), ferner durch Einwirkung von Chlorcyan auf Fuselöl (100) oder von Chlor auf ein Gemenge von Blausäure und Amylalkohol (101); endlich neben allophansaurem Isoamylester beim Erhitzen von Harnstoff mit Isoamylalkohol (102). Krystallisirt aus Wasser, Alkohol, Aether in glänzenden Nadeln; Schmelzpunkt 60°; Siedep. 220° (99).

Monoisoamylcarbaminsäureäthylester, Monoamylurethan (vergl. pag. 85), $NH\cdot C_5H_{11}\cdot CO\cdot OC_2H_5$, bildet sich durch Wechselwirkung zwischen 1. Mol. chlorkohlensaurem Aethyl und 2 Mol. in Aether gelösten Aethylamins (103). Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·93; Siedep. 218°; leicht in Aether, Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Diisoamylcarbaminsäureäthylester, Diamylurethan (vergl. pag. 85), $N(C_5H_{11})_2\cdot CO\cdot OC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Diisoamylamin (104). Oelige Flüssigkeit vom Siedep. 246—247°.

Dithiokohlensaures Isoamyl, Carbonyldisulfodiamyl, $CO(SC_5H_{11})_2$, wurde erhalten wie die entsprechende Aethylverbindung (vergl. pag. 86) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefelcyanamyl. Oel vom Siedep. 281° (93).

Isoamylxanthogensäure, $CS\cdot SH\cdot OC_5H_{11}$, entdeckt von ERDMANN (94). Zur Darstellung mischt man unter Abkühlung Kalihydrat, Fuselöl, Schwefelkohlenstoff. Der beim Erkalten sich abscheidende Krystallbrei des Kaliumsalzes wird mit Aether gewaschen, aus Weingeist und Aether umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt. Das sich abscheidende Oel wird über Chlorcalcium getrocknet (94, 95, 96).

Ammoniumsalz, $CS\cdot SNH_4\cdot OC_5H_{11}$, farblose unbeständige Säulen.

Kaliumsalz, $CS\cdot SK\cdot OC_5H_{11}$, blassgelbe, in Wasser, auch in Alkohol und Aether lösliche Krystallschuppen.

Bleisalz, $(CS\cdot OC_5H_{11}\cdot S)_2Pb$, glänzende Blättchen, unlöslich in Wasser (97).

Die Kupfer-, Quecksilber-, Silbersalze bilden amorphe Niederschläge.

Der Methyl- und Aethylester der Isoamylxanthogensäure resp. $CS_2\cdot CH_3\cdot OC_5H_{11}$ und $CS_2\cdot C_2H_5\cdot OC_5H_{11}$, entstehen bei der Destillation von Kaliumisoamylxanthogenat mit resp. methyl- und äthylschwefelsaurem Kalium (97).

Isoamyldioxysulfocarbonat, $S_2{CS\cdot OC_5H_{11} \atop CS\cdot OC_5H_{11}}$, bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat und Wasser (98). Gelbes Oel, welches bei 187° unter Zersetzung siedet. Mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak wird es in Schwefel, isoamylxanthogensaures Ammonium und Isoamylxanthogenamid, $NH_2CS\cdot OC_5H_{11}$ (vergl. thiocarbaminsaures Isoamyl) (97) zersetzt.

Isoamyldithiocarbaminsäure, $NHC_5H_{11}\cdot CS\cdot SH$. Das Isoamylaminsalz bildet sich beim Vermischen von Isoamylamin mit in Aether gelöstem Schwefelkohlenstoff. Durch Salzsäure scheidet sich aus dem Salz die freie Säure als ein allmählich krystallinisch erstarrendes, in Aether leicht lösliches Oel ab (105). Das Isoamylaminsalz bildet weisse, glänzende, beim Aufbewahren sich zersetzende Schuppen, welche in Alkohol, Aether leicht, in Wasser unlöslich sind.

Thiocarbaminsaures Isoamyl, Isoamylxanthogenamid, $NH_2\cdot CS\cdot OC_5H_{11}$, entsteht

durch Einwirkung von Ammoniak auf Isoamyldioxysulfocarbonat (s. d.). Ein in Alkohol, Aether lösliches, in Wasser unlösliches Oel, welches bei 184° unter Zersetzung in Cyanursäure und Amylsulfhydrat siedet (97).

Perthiokohlensaures Isoamyl, $CS(SC_5H_{11})_2$, wurde erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Jodamyl mit Natriumperthiocarbonat (106). Gelbes in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel von unangenehmem Geruch. Siedep. 245—248°; spec. Gew. 0·877. EMMERLING.

Analyse*) von ἀνα λύω, ich löse auf. Mit Analyse bezeichnet man im Gegensatze zur Synthese die Gesammtheit der Operationen, welche nöthig sind, um alle oder einige Bestandtheile unbekannter Körper zu ergründen oder auch von

*) Auswahl der Publicationen über Analyse. A. Analyse unorganischer Körper. a) Allgemeine Analyse. 1) J. STAS, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Uebersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867. 1a) L. MEYER und SEUBERT, Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883. 2) H. ROSE, Handbuch der analytischen Chemie vollendet von FINKENER 1867—71. 3) F. WÖHLER, Mineralanalyse in Beispielen. 2. Aufl. Göttingen 1861. 4) C. R. FRESENIUS, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 14. Aufl. Braunschweig 1874. 5) Ders., Quantitative Analyse. 6. Aufl. Braunschweig 1875. 6) RAMMELSBERG, Leitfaden f. qualit. Analyse. 6. Aufl. Berlin 1874. 7) Ders., Quantit. Analyse. 3. Aufl. Berlin 1874. 8) SONNENSCHEIN, Handbuch d. anal. Chemie. Berlin 1870/71. 9a) A. CLASSEN, Grundriss der anal. Chemie. Quantitative Analyse in Beispielen. 2. Aufl. Stuttgart 1879. 9b) CLASSEN, Quantitative Analyse auf electrolytischem Wege. Aachen 1881. 10) ZETTNOW, Qualitative Analyse ohne Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Berlin 1867, s. a. Zeitschr. f. Chemie 1867, pag. 442. 11) W. WICKE, Anleitung zur chemischen Analyse. Braunschweig 1857. 12) G. WACKENRODER, Chemische Tabellen zur Analyse d. unorganischen Verbindungen. 5. Aufl. Jena 1843. 13) WILL, Anleitung zur chemischen Analyse. 9. Aufl. Leipzig und Heidelberg 1873. 14) SCHWANERT, Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten. 2. Aufl. Braunschweig 1874. 15) B. TOLLENS, Einfache Versuche für den Unterricht in der Chemie. Analytischer Cursus. Berlin 1878. 16) WARTHA, Qualitative Analyse mit Flammenreactionen. Zürich 1867. 17) BIRNBAUM, Leitfaden der chem. Analyse f. Anfänger. 4. Aufl. Leipzig 1882. 18) TH. PETERSEN, Die chemische Analyse. Berlin 1864. 19) GEUTHER, Kurzer Gang d. chem. Analyse. 3. Aufl. Jena 1872. 20) Ders., Erste Uebungen in der chemischen Analyse. 2. Aufl. Jena 1872. 21) BEILSTEIN, Anleitung z. qualit. chem. Analyse. 4. Aufl. Leipzig 1877. 22) STÄDELER, Qualitative Analyse. 7. Aufl. von H. KOLBE. Zürich 1876. 23) MEDICUS, Anleitung z. qualit. Analyse. Tübingen 1878. 24) WILL, Tafeln z. chem. Analyse. 11. Aufl. Leipzig u. Heidelberg 1878. 25) HAMPE, Tafeln z. chem. Analyse. 2. Aufl. 26) WALLACH, Tafeln z. chem. Anal. 2. Aufl. Bonn 1880. 27a) L. M., Trennungsmethoden. Graz 1879. b) Löthrohr- und Flammenreactionen. 27b) BERZELIUS, Von der Anwendung des Löthrohres in der Chemie und Mineralogie. Uebersetzt von H. ROSE. 4. Aufl. Nürnberg 1844. 28) PLATTNER, Die Probirkunst mit dem Löthrohre. 5. Aufl. von T. RICHTER. Leipzig. 29) SCHEERER, Löthrohrbuch. 2. Aufl. Braunschweig 1857. 30) BUNSEN, Flammenreactionen. Heidelberg 1880, s. a. Ann. Chem. Pharm. 138, pag. 257. 31) KERL, Leitfaden bei qualitativen u. quantitativen Löthrohruntersuch. 2. Aufl. Clausthal 1877. 32) WURTZ, Dictionnaire de Chimie. Paris 1870. 1. Bd., pag. 834. B. Analyse organischer Körper. a) Allgemeines. 33) LIEBIG, Anleitung zur Analyse organischer Körper. 2. Aufl. 1853. 34a) BARFOED, Lehrbuch der organ. qualit. Anal. Kopenhagen 1881. b) Analyse von vegetabilischen Stoffen. 34b) ROCHLEDER, Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Würzburg 1858. 35) DRAGENDORFF, Qualitative und quantitative Analyse in Pflanzentheilen. Göttingen 1882. 36) WITTSTEIN, Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Nördlingen 1868. c) Analyse von animalischen Stoffen. 37) GORUP-BESANEZ, Anleitung zur qualitat. und quantit. zoochemischen Analyse. 3. Aufl. 1871. 38) HOPPE-SEYLER, Handbuch d. physiologisch- und pathologisch-chemischen Anal. 5. Aufl. Berlin 1883. 39) NEUBAUER u. VOGEL, Analyse des Harns. 8. Aufl. von H. HUPPERT. Wiesbaden 1882. 40) W. KÜHNE, Lehrbuch d. phys. Chemie. Leipzig 1868. 41) ROBIN u. VERDEIL,

ihrer Natur nach bekannten Körpern die Zusammensetzung in Procenten zu ermitteln.

Man stützt sich zu diesem Zwecke nicht nur auf das Verhalten der Elemente

Traité de chimie anatomique. Paris 1853, mit Atlas. 42) FUNKE, Atlas d. physiolog. Chemie. 2. Aufl. 1858. C. Maassanalyse. 43) MOHR, Lehrbuch d. chemisch-analytischen Titrirmethode. 5. Aufl. Braunschweig 1874. 44) FLEISCHER, Titrirmethode. 2. Aufl. Leipzig 1876. 45a) RIETH, Die Volumetrie oder chemische Maassanalyse. Bonn 1871. 45b) C. WINCKLER, Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischem System. Freiburg 1883. D. Gas-Analyse. 46) BUNSEN, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. Braunschweig 1877. 47) WINKLER, Anleit. z. chem. Unters. d. Industriegase. Freiburg 1876. 48) HEMPEL, Neue Methode zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880. E. Zu speciellen Zwecken angewandte Analyse. a) Gerichtliche Analyse. 49) OTTO, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 5. Aufl. Braunschweig 1875. 50) DUFLOS, Handbuch der gerichtlichen chemischen Analyse der chemischen Gifte. Breslau 1873. 51) DRAGENDORFF, Gerichtlich chemische Ermittelung von Giften. 2. Aufl. Petersburg 1876. 52) SONNENSCHEIN, Handbuch der gerichtlichen Chemie. 2. Aufl. bearbeitet von A. CLASSEN. 1881. b) Nahrungsmittel-Analyse. 53a) CHEVALLIER's Wörterbuch der Verunreinigungen und Verfälschungen. Deutsche Uebersetzung. Göttingen 1856. Neue Auflage von CHEVALLIER u. BAUDRIMONT. Paris 1876. 53b) J. KÖNIG, Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 2 Bde. Berlin 1880. 54) DIETZSCH, Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen. 3. Aufl. Zürich 1879. 55) ELSNER, Untersuchung von Lebensmitteln und Verbrauchsgegenständen. Berlin 1878. 56) Ders., Praxis der Nahrungsmittel-Chemiker. Leipzig 1880. 57) GRIESSMAYER, Die Verfälschungen der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel. Augsburg 1880. 58) STIERLIN, Ueber Weinfälschung und Weinfärbung. Bern 1877. 59) MEDICUS, Gerichtlich-chemische Prüfung von Nahrungs- und Genussmitteln. Würzburg 1881. 60) L. LIEBERMANN, Anleitung zu chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Medicinalpolizei. Stuttgart 1877. 61) A. GAUTIER, Sophistications du vin, s. a. Archiv d. Pharm. 209. B. 1876. pag. 486. 62) BIRNBAUM, Einfache Methoden zur Prüfung wichtiger Lebensmittel. 3. Aufl. Karlsruhe 1878. 63) FLÜGGE, Hygienische Untersuchungs-Methoden. Leipzig 1881. 64a) VIETH, Die Milchprüfung-Methoden. Bremen 1879. 64b) V. D. BECKE, Die Milchprüfungs-Methoden. Bremen 1882. 64c) HASSAL, FOOD, its adulteration and the methods for their detection. London 1876. Es existiren noch viele andere Schriften über diese Gegenstände. c) Technische Analyse. 65) BOLLEY's Handbuch d. technisch-chemischen Untersuchungen. 5. Aufl., bearb. v. STAHLSCHMIDT. Leipzig 1879. 66) POST, Chemisch-technische Analyse. Braunschweig 1881. 67) KUBEL, Anleitung zur Untersuchung von Wasser. 2. Aufl. von TIEMANN. Braunschweig 1874. 68a) FRÜHLING u. SCHULZ, Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte etc. 2. Aufl. Braunschweig 1881. 68b) LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1879. d) Analyse landwirthschaftlicher Stoffe. 69) E. WOLFF, Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthsch. wichtiger Stoffe. 3. Aufl. Berlin 1875. 70) KROCKER, Agrikultur-chemische Analyse. 4. Aufl. Breslau 1878. 71) SCHUMANN, Untersuchung der künstl. Düngemittel. Braunschweig 1876. 72a) VOGEL u. WEIN, Anleitung zur quantitativen Analyse landwirthsch. wichtiger Stoffe. Berlin 1879. 72b) GRANDEAU, Handbuch für agricultur-chemische Analysen, übersetzt von PETERMANN, mit Vorwort von HENNEBERG. Berlin 1879. F. Analytische Zeitschriften. 73) FRESENIUS, Zeitschrift f. analytische Chemie. Wiesbaden. 21. Jahrg. 1882. 74) Correspondenzblatt d. Vereins analytischer Chemiker. Red. H. ZERENER 1878/79. Erscheint nicht mehr. — Wider die Nahrungsmittelfälscher. Red. J. SKALWEIT. Erscheint nicht mehr. 75) Repertorium d. analytischen Chemie. Red. J. SKALWEIT. 2. Jahrg. 1882. 76) The Analyst. G. Sonstige Citate. 77) BEILSTEIN u. JAWEIN, Zeitschr. f. analytische Chemie 18, pag. 588. 78) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 116, pag. 1; 136, pag. 129. 79) LASSAIGNE, Journ. f. prakt. Chemie 29, pag. 148. 80) ERDMANN u. MARCHAND, Journ. f. prakt. Chem. 27, pag. 129. 81) DUMAS, Ann. Chim. Phys. [2] 47, pag. 206. 82) VARRENTRAPP u. WILL, Ann. Chem. Pharm. 39, pag. 257. (1841.) 83) BAUMHAUER, Ann. Chem. Pharm. 90, pag. 228. 84) LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 1. 85) A. MITSCHERLICH,

oder Verbindungen, welche in den zu analysirenden Proben enthalten sind, zu anderen chemischen Stoffen oder auf die eigentlichen chemischen Reactionen, sondern man zieht hierzu auch die physikalischen Eigenschaften der Körper wie das specifische Gewicht, die Schmelz- und Siedepunkte, sowie das Verhalten mancher Stoffe gegen Licht, Wärme, Elektricität etc. heran. Erste Bedingung zur Prüfung unbekannter Körper auf die darin vorhandenen Bestandtheile ist natürlich die genaue Kenntniss der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente und der Verbindungen, welche man in der zu untersuchenden Probe vermuthet, oder welche überhaupt vorhanden sein können.

Man theilt wohl die Analyse ein in:

Allgemeine Analyse und (als Zweige derselben) Analyse zu besonderen Zwecken.

Von letzteren Abtheilungen kann man folgende Gebiete, welche bestimmte Zwecke verfolgen, nennen:

Gerichtliche Analysen,
Technische und landwirthschaftliche Analysen,
Metallurgische und Hüttenanalysen,
Physiologische Analysen und zwar phyto- und zoochemische Analysen,
Nahrungsmittel-Analysen etc.

Des beschränkten Raumes halber können hier von allgemeinen Analysen nur die Principien und einige Beispiele, von Methoden zu speciellen Zwecken nur einige Andeutungen gegeben werden.

A. Analyse unorganischer Körper.

I. Qualitative Analyse.

Eine Analyse heisst qualitativ, wenn man sich mit dem Nachweis der Existenz der betr. Bestandtheile in dem untersuchten Stoff begnügt; quanti-

---

Zeitschr. f. Chemie 1867, pag. 496. 86) LÖWENTHAL u. LENSSEN, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, pag. 329. 87) RIBAN, Bulletin de la Société chimique [2] 35, pag. 418, 482. 88) FRERICHS Berichte der deutschen chem. Ges. 10, pag. 26 (1877). 89) PICCARD, Zeitschr. f. anal. Chem. 4, pag. 45. 90) CARMICHAEL, Zeitschr. f. Chemie 1870, pag. 481. 91) G. ROSE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, pag. 388 (1869). 92) GIBBS u. M' CANDLESS, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, pag. 355. 93) LUCKOW, Zeitschr. f. anal. Chemie 8, pag. 23. 94) Mansfelder Verfahren, Zeitschr. f. anal. Chemie 11, pag. 1. 95) Thermosäule, Zeitschr. f. anal. Chemie 15, pag. 334. 96) Zeitschr. f. anal. Chemie 18, pag. 526. 97) BUNSEN, Ann. Chem. Pharm. 148, pag. 269. 98) BUNSEN, Ann. Chem. Pharm. 86, pag. 265. 99) REGNAULT u. REISET, Ann. Chim. Phys. [3] 26, pag. 333. 100) FRANKLAND, Journ. of the chem. Society 1868, pag. 109. 101) DOYÈRE, Ann. Chim. Phys. [3] 28, pag. 1. 102) ZULKOWSKY, Ann. Chem. Pharm. 182, pag. 296. 103) HANKO, Ber. d. deutsch. chem. Ges 12, pag. 451 (1879); STAEDEL, Zeitschr. f. anal. Chemie 19, pag. 452; SCHWARZ, LUDWIG, H. SCHIFF, GROVES, Zeitschr. f. anal. Chemie 20, pag. 257. 104) KNOP, Chemisches Centralblatt 1860, pag. 243; Zeitschr. f. anal. Chemie 14, pag. 247. 105) DIETRICH, Zeitschr. f. anal. Chemie; P. WAGNER, Zeitschr. f. anal. Chemie 13, pag. 383; 15, pag. 250. 106) GRETE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, pag. 1557 [1878]. 107) ARZBERGER u. ZULKOWSKY, Ann. Chem. Pharm. 176, pag. 327. 108) HEMPEL, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, pag. 640 (1879). 109) HAGER, Zeitschr. f. anal. Chemie 19, pag. 176. 110) ERLENMEYER, Ann. Chem. Pharm. 139, pag. 70. 111) STAMMER, s. 68a. 112) VOLHARD, Ann. Chem. Pharm. 190, pag. 3. 113) DUPASQUIER, Ann. Chim. Phys. [2] 73, pag. 310. 114) WURTZ, Dictionnaire de Chimie I., pag. 285.

tativ, wenn man die Bestandtheile oder einzelne derselben auch ihrer Menge nach bestimmt. Der quantitativen Analyse muss im Allgemeinen qualitative Prüfung der Substanz vorausgehen.

a) Erste Vorprüfung.

Zuerst unterwirft man den zu untersuchenden Körper einer sorgfältigen Ocularinspection und nimmt hierzu Lupe und Mikroskop zu Hülfe, von denen besonders das letztere oft werthvolle Aufschlüsse zu geben vermag. Man berücksichtigt Krystallform, Härte, Farbe, bei Mineralien den Strich, d. h. die Spur, welche ein auf rauhem Porzellan geriebenes Stück der Probe hinterlässt, Geruch u. s. w.

b) Eigentliche Vorprüfung oder Analyse auf trocknem Wege (28—31).

Ehe man den Körper in Lösung zu bringen versucht, führt man eine Reihe einfacher unter obigem Namen begriffener Operationen aus, welche allgemeines Licht über die Natur der Probe, sowie über die An- oder Abwesenheit mancher Elemente geben, was zuweilen zur vollständigen Kenntniss der Substanz genügt, in den meisten Fällen aber durch die Angaben der Analyse auf nassem Wege vervollständigt werden muss. Die Ausführung der Analyse auf nassem Wege wird durch die auf trocknem Wege erhaltenen Resultate sehr erleichtert.

Auf Reisen und bei beschränkten Hilfsmitteln ist die Analyse auf trocknem Wege oft die einzig ausführbare, weil sie ausser dem Löthrohre, einer Lampe oder einer Kerze, einem Stück Holzkohle und einigen wenigen trockenen Reagentien kaum Requisiten erfordert. Bequem transportable Löthrohrbestecke sind mehrfach construirt worden. (s. z. B. 32).

1. Erhitzen der Substanz in einem oben offenen, unten geschlossenen Glasrohr.

Hierbei kann die Substanz ganz unverändert bleiben (Abwesenheit von flüchtigen und von organischen Stoffen) oder es treten besondere Erscheinungen ein, wie Aenderung der Härte, Schmelzung, Abscheidung von Wasser, Bildung eines Sublimates, (Quecksilber- Arsen- Ammoniumverbindungen) Schwärzung (deutet auf Gegenwart organischer Substanzen in der Probe); ferner achtet man auf das etwaige Erscheinen von Gasen, wie Sauerstoff, rothe Dämpfe von Stickstoffoxyden, Jod, schweflige Säure, Cyan etc.



Löthrohr.
(Ch. 17.)

2. Erhitzung vor dem Löthrohr (27b—31).

α) Am Platindraht oder bei Mineralien in den Platinspitzen einer Pincette.

Hierbei treten charakteristische Färbungen der Flamme auf, so färben

Natriumverbindungen gelb

Kaliumverbindungen violett.

Sind Natrium- und Kaliumverbindungen gleichzeitig in der Probe, so wird das schwache Violett des Kalium durch das Gelb des Natrium übertönt, man beobachtet dann die Flamme durch ein mit Indigolösung gefülltes prismatisches Gefäss (Indigoprisma).

Strontium- und Lithiumverbindungen roth

Kupferverbindungen blau bis grün u. s. w.

β) auf einem Stück Holzkohle.

Hierbei zeigen sich z. Th. die unter 1 beschriebenen Veränderungen, und werden z. B. Nitrate und Chlorate durch eintretendes Verpuffen erkannt.

γ) auf einem Stück Holzkohle mit Soda.

Mischt man die Substanz mit etwas trockener Soda und lenkt die leuchtende reducirende) Flamme des Löthrohres darauf, so tritt Reduction oder Sauerstoffentziehung ein, die Metallderivate werden z. Th. zu Metall reducirt und von letzteren die leicht schmelzbaren in glänzende Kügelchen verwandelt Auch andere Verbindungen werden ihres Sauerstoffs beraubt, so werden Sulfate zu Sulfür reducirt, welches nachher leicht nachzuweisen ist.

Zugleich bildet sich häufig ein Anflug oder Beschlag auf der Kohle und umgiebt die erhitzte Stelle. Er entsteht aus Theilchen der reducirten Substanz, welche sich in der Hitze der Flamme verflüchtigen und ausserhalb derselben sich zugleich oxydiren und wieder niederschlagen. Diese Beschläge sind z. Th. von charakteristischer Farbe*) z. B.

Zink heiss gelb, kalt weiss.

Blei heiss bräunlich, kalt gelb.

Arsen weiss recht flüchtig, zugleich zeigt sich durchdringender Knoblauchgeruch.

Zinn weiss, wenig flüchtig etc.

Nach beendeter Reduction schneidet man die erkaltete Schmelze von der Kohle ab, legt zuerst eine Probe mit etwas Wasser auf eine blanke Silbermünze und beobachtet, ob letztere durch Bildung von Schwefelsilber sich schwarz färbt (Schwefelleber- oder Heparreaction), was auf die Gegenwart von Schwefel in irgend einer Form in der Substanz deutet, zerreibt die Schmelze dann mit Wasser im Mörser und schlämmt durch Anrühren mit Wasser und Abgiessen die leichteren Kohlentheile von den schwereren Metallpartikelchen ab.

Letztere präsentiren sich nach ihrer Natur verschieden. Leichter schmelzbare Metalle wie Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Silber bilden grössere, leicht sichtbare, ihre charakteristische Farbe zeigende Theilchen, die in der Löthrohrflamme nicht schmelzbaren dagegen graue Pünktchen. Von den schmelzbaren bilden die weicheren und dehnbaren wie Blei und Zinn glänzende, breitgedrückte Flittern, die spröden wie Wismuth, Antimon oder auch spröde Gemenge verschiedener Metalle nur ein glänzendes Metallpulver.

δ) Erhitzung in einer am Platindraht befindlichen Phosphorsalz- oder Boraxperle.

In der glühend geschmolzenen Salzmasse (metaphosphorsaures Natrium oder saures borsaures Natrium) lösen sich wie in einem Glasflusse besonders die Metalloxyde auf und verleihen derselben charakteristische Färbungen und zwar zuweilen verschiedene, je nachdem die Erhitzung in der oxydirenden oder der reducirenden Flamme des Löthrohres stattfindet.

Einige der Farben sind folgende:

	Oxydationsflamme.	Reductionsflamme.
Mangan	Violett	Farblos
Eisen	gelb bis rothbraun, beim Erkalten heller	mehr grünlich
Kupfer	Grün, beim Erkalten blau	Rothbraun. Zugabe von einem sehr kleinen Stück Zinn (Stanniol) erleichtert die Reduction.
Kobalt	Blau	Blau.
Chrom	Grün	Grün

*) Um die Reduction zu erleichtern, kann man etwas Cyankalium zur schmelzenden Masse geben.

Einige Substanzen lösen sich nicht in der Phosphorsalzperle, hier ist besonders die Kieselsäure zu merken, diese bleibt, wenn ein Silicat untersucht wird, in der Form des ursprünglichen Stückchens oder als Skelett desselben (Kieselskelett) in der Probe sichtbar zurück oder bildet auch wohl mikroskopische Krystalle von Tridymit in der Perle (91).

Statt dieser sehr verbreiteten Vorprüfungen aber im Anschluss an dieselben werden häufig andere von BUNSEN (30) unter dem Namen Flammenreactionen zusammengestellte Operationen ausgeführt, welche den Vortheil bieten, mit den geringsten Quantitäten der Probe sehr charakteristische Reactionen zu geben. Im Princip sind sie den beschriebenen ähnlich, sie beruhen meist darauf, dass in der Hitze durch Kohle die Substanz reducirt wird, die darin enthaltenen Metalle sich regulinisch abscheiden und andere darin vorhandene Stoffe ebenfalls in leicht nachweisbare Form übergehen. BUNSEN hat die reducirenden Eigenschaften der Flamme genau präcisirt und zum Nachweis der betr. Stoffe eine Reihe neuer Reactionen beschrieben. Die Reduction wird entweder in einem Kohlenstäbchen, d. h. einem mit Soda überzogenen Holzstäbchen (Zündholz) in der reducirenden Flamme ausgeführt, worauf man durch Zerkleinern des Stäbchens mit Wasser und Abschlämmen das Metall gewinnt, oder aber man erhitzt die Probe an einem feinen Stäbchen oder Faden von Asbest in der reducirenden Flamme und fängt das sich verflüchtigende Metall als Anflug an einer durch Wasser kalt gehaltenen in die Flamme gebrachten Porzellanschale auf, worauf man durch Einwirkung von gasförmigen Reagentien wie Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff auf den Beschlag charakteristische Färbungen erhält.

c) Analyse auf nassem Wege.

Ausgerüstet mit den Ergebnissen der Vorprüfung und zur Vervollständigung der Resultate der letzteren wird man die Analyse auf nassem Wege ausführen, und zu diesem Zweck zuerst suchen, den Körper in Lösung zu bringen.

α) Auflösung.

Man prüft nach einander ob die Substanz
in Wasser,
in verdünnter Chlorwasserstoffsäure,
in verdünnter Salpetersäure,
in dem Gemenge der beiden letzteren (Königswasser),
in concentrirten Säuren
löslich ist, indem man nach dem Digeriren oder Kochen des Körpers mit der betr. Säure einige Tropfen der Flüssigkeit abfiltrirt oder abgiesst und durch Abdampfen dieser Tropfen auf Platinblech prüft, ob etwas darin gelöstes zurückbleibt.

Zuweilen wendet man auch concentrirte Schwefelsäure oder bei Silikaten ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure an; bei regulinischen Metallen, meist Salpetersäure, obgleich man im allgemeinen letztere möglichst vermeidet.

Lösen die genannten Flüssigkeiten nicht die Substanz, so geht man über zu

β) dem Aufschliessen,

einer vorbereitenden Operation, welche die Widerstand leistende Substanz in eine weniger hartnäckige umwandelt.

Sind Kohle und Schwefel vorhanden, so glüht man die Substanz an der Luft, um diese Substanzen zu verbrennen und hierbei nachzuweisen.

In den meisten Fällen schmilzt man den Körper mit einem Gemenge von kohlensaurem Natrium und kohlensaurem Kalium, welches leichter schmilzt als jedes einzelne dieser Carbonate, und erreicht hierdurch Trennung von Säure und Base der ursprünglichen Substanz, indem die Säure sich mit dem Kali resp. Natron verbindet und die Base als Carbonat (auch wohl als Doppelsilicat) oder frei bleibt. Besonders Silicate, ferner aber auch unlösliche Sulfate, wie schwefelsaures Baryum, werden auf diese Weise zerlegt.

War in der unlöslichen Substanz ein Sulfat, so muss die Schmelze mit Wasser behandelt werden, um das schwefelsaure Kalium zu entfernen, weil bei sofortiger Behandlung mit Salzsäure sich das unlösliche Sulfat zurückbilden würde. Bei Untersuchung von reinen Silicaten dagegen übergiesst man die Schmelze direkt mit Chlorwasserstoffsäure, welche das überschüssige Carbonat zersetzt und die Schmelze leicht zerlegt, indem die Basen sich lösen und die Kieselsäure sich als Gallerte abscheidet. Durch Abdampfen zur Trockne (bei 100—105°) wird die Kieselsäure ganz unlöslich und bleibt beim nachfolgenden Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure zurück, während das Filtrat die sämmtlichen Basen des Silicats enthält.*)

In anderen Fällen benutzt man Baryumhydroxyd oder -carbonat, ein Gemenge von kohlensaurem Natrium und Salpeter oder wohl auch saures schwefelsaures Kalium (letzteres besonders beim Vorhandensein seltener Erden), Borax u. s. w.

Sind lösliche und unlösliche Stoffe mit einander gemengt, so sucht man mit diesem oder jenem Lösungsmittel den betr. Antheil in Lösung zu bringen, und trennt ihn durch Filtration von dem unlöslichen Rückstande, welcher dann einem andern Lösungs- oder Aufschliessungsverfahren unterworfen wird.

γ) Eigentliche Untersuchung.

Jetzt befolgt man einen der sich in der Hauptsache nahestehenden, im Einzelnen jedoch abweichenden sogen. »systematischen Gänge der Analyse« welche sich im Laufe dieses Jahrhunderts ausgebildet haben, und welche, wenn gewissenhaft und mit Nachdenken über den Vorgang jeder Operation ausgeführt, das Ziel, alle in der Probe enthaltenen Stoffe (auf welche im Gange Rücksicht genommen ist) zu finden, möglichst schnell und sicher erreichen lassen.

Man fügt zu der Lösung verschiedenartige Reagentien und schliesst aus den auftretenden Erscheinungen auf das Vorhandensein der verschiedenen Elemente oder Verbindungen.

Die Erscheinungen, auf welche hierbei geachtet werden muss, sind entweder das Auftreten von Niederschlägen und das Verhalten derselben zu Lösungsmitteln oder das Eintreten von Färbungen, wohl auch Gerüchen.

Die Reagentien und die dadurch hervorgebrachten Reactionen sind entweder für ganze Gruppen von Elementen gleichartige oder aber nur für einzelne Elemente berechnet und für letztere charakteristisch. So unterscheidet man die Gruppenreactionen und die Einzelreactionen, erstere dienen dazu, durch ihr Eintreten das Vorhandensein, resp. die Abwesenheit ganzer Gruppen darzuthun, und die Einzelreactionen differenziren wieder die einzelnen Elemente der aufgefundenen Gruppe.

Ist durch ein Gruppenreagens ein Niederschlag hervorgebracht worden, so

*) Auf Alkalien kann man in dieser Lösung des zugesetzten Kalium- und Natriumcarbonats halber nicht prüfen, sondern muss zur Prüfung auf Alkali die Lösung des Minerals in Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure benutzen.

muss man so viel des Reagens hinzusetzen, dass es im Ueberschuss vorhanden ist und alles durch dasselbe Fällbare aus der Lösung niederschlägt.*) Man entfernt dann die betr. Gruppe durch Filtration und untersucht das vom Niederschlage abgelaufene Filtrat mittelst des nächsten Gruppenreagens.

Als Gruppenreagentien kommen meist folgende in Betracht:

α) Chlorwasserstoff,

β) Schwefelwasserstoff,

γ) Schwefelammonium und Ammoniak,

δ) Phosphorsaures Natrium oder kohlensaures Ammonium,

sie werden von verschiedenen Analytikern etwas verschieden angewandt, und demzufolge ergeben sich auch in den Gruppeneintheilungen der Elemente Differenzen, und weiter resultirt, da die Gruppen häufig als erste, zweite u. s. w. Gruppe bezeichnet werden, dass dieselben Gruppen von verschiedenen Autoren mit verschiedenen Zahlen belegt werden.

Es ist unmöglich auf kleinem Raume eine Uebersicht der hier und dort angebrachten Modificationen der analytischen Gänge zu bringen, so dass ich mich mit Angabe eines Ganges begnügen muss, und zwar des abgekürzten Ganges, welcher mir stets befriedigende Resultate gegeben hat (15). Im Uebrigen muss ich auf die zahlreichen Bücher und Tabellen der analytischen Chemie verweisen (s. z. B. 1—27).

α) Verdünnte Chlorwasserstoffsäure

fällt (wenn sie bei der Lösung der Substanz noch nicht in Anwendung gekommen war, in welchem Falle die betr. Chlormetalle unlöslich zurückgeblieben sein können) als Niederschlag.

Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chorblei.

Heisses Wasser wird auf den abfiltrirten Niederschlag gebracht, es löst Chlorblei. Schwefelsäure fällt dann Bleisulfat.

Ammoniak löst aus dem mit Wasser gewaschenen Niederschlage Chlorsilber. Salpetersäure fällt dann aus dieser Lösung Chlorsilber als weissen käsigen Niederschlag.

War Quecksilberchlorür vorhanden, so bleibt es schwarz gefärbt zurück.

β) Schwefelwasserstoff (Gruppe IV u. V)

fällt aus der mit Salzsäure versetzten Lösung eine ganze Reihe von Metallen als Schwefelmetalle aus, nämlich

Arsen, Antimon, Zinn, (Gold, Platin**) oder Gruppe V.

Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium oder Gruppe IV.

Man filtrirt den Schwefelwasserstoff-Niederschlag***) ab, und trennt so die genannten Metalle von allen übrigen nebst den Säuren, welche in Lösung bleiben und durch das Filter passiren. Von den oben genannten Metallen lösen sich die als 5. Gruppe bezeichneten in (gelbem) Schwefelammonium als Doppelsulfide auf, während die Schwefelmetalle der 4. Gruppe unlöslich in Schwefelammonium sind.

*) Hier ist nur phosphorsaures Natrium eine Ausnahme, indem es nicht zur Entfernung der alkalischen Erden, sondern nur zur Anzeige derselben in einer kleinen Probe der Lösung dient.

**) Auf sehr seltene Metalle kann in dieser Uebersicht nicht Rücksicht genommen werden, die, wenn auch nicht sehr selten, doch weniger häufig vorkommenden sind eingeklammert.

***) Ueber einen Vorschlag von ZETTNOW, den Schwefelwasserstoff aus der Analyse zu verbannen s. (10). Es ist weiter vorgeschlagen, den Schwefelwasserstoff durch unterschwefligsaures Natrium zu ersetzen.

Gruppe V. (Arsen-Gruppe.)

Man trennt die obigen beiden Gruppen (IV und V) durch Behandlung mit Schwefelammonium, welches die 5. Gruppe löst, man filtrirt ab und gewinnt die gelöst gewesene Gruppe für sich durch Zusatz von Salzsäure, welche die Doppelsulfide zersetzt und Schwefelarsen u. s. w. fällt.

Zahlreiche Methoden existiren zur Trennung der einzelnen Glieder der Arsen-Gruppe, und als eine der besten möge das Schmelzen der gemengten Sulfide mit kohlensaurem Natrium und Salpeter angeführt werden, wodurch Arsensäure Antimonsäure, Zinnoxyd gebildet und an Natron gebunden werden, während Gold ganz, Platin zum grössten Theil in Metall verwandelt werden.

Wasser mit etwas Alkohol löst arsensaures Natrium, antimonsaures Natrium und Zinnoxyd bleiben zurück und werden durch Behandeln mit Natronlauge oder auf andere Weise getrennt, ebenso Gold und Platin.

Statt dieser immerhin umständlichen Methode sind andere im Gebrauch; hier mögen nur zwei Methoden angedeutet werden, welche sich darauf gründen, dass einerseits kohlensaures Ammonium Schwefelarsen löst, Schwefelantimon und Schwefelzinn dagegen ungelöst lässt, und dass andererseits concentrirte Salzsäure Schwefelarsen ungelöst lässt, die beiden anderen Sulfide dagegen löst, die erstere dieser Methoden ist in der Anwendung recht bequem.

Gruppe IV. (Kupfer-Gruppe.)

Die Trennung der Sulfide der Kupfer-Gruppe geschieht durch Kochen mit ziemlich concentrirter Salpetersäure, welche Schwefelquecksilber nicht löst, wohl aber die übrigen. Man filtrirt letztere vom Schwefelquecksilber ab und trennt die gelösten Metalle durch successives Versetzen mit verschiedenen Reagentien, indem man, sobald ein Niederschlag hierdurch entstanden ist, denselben zu weiterer Untersuchung abfiltrirt. Es fällt aus obiger Lösung

Salzsäure: Chlorsilber,*)
Schwefelsäure: schwefelsaures Blei,
Ammoniak: Wismuthhydroxyd,

zugleich färbt sich die Lösung bei Gegenwart von Kupfer blau. Man setzt Cyankalium hinzu, wodurch Entfärbung eintritt, und die Fällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff verhindert wird, und fällt eventuell das Cadmium als Schwefelcadmium durch Zusatz von Schwefelwasserstoff.

γ) Gruppe III.**) (Eisengruppe.)

In dem Filtrat von den beiden ersten Gruppen wird häufig schon durch Ammoniak und stets durch Schwefelammonium und Ammoniak ein Niederschlag hervorgebracht, wenn von den folgenden Substanzen darin vorhanden sind.

Es fallen:

als Sulfide: Kobalt, Nickel, Eisen, Zink, Mangan,
als Hydroxyde: Aluminium, Chrom

und ferner die nur durch Säure in Lösung gehalten gewesenen Phosphate der Metalle der alkalischen Erden, sowie Verbindungen der letzteren mit Oxalsäure, Fluor, Borsäure.

*) Wenn man schon vorher, wie in diesem Gange vorgeschrieben, Salzsäure angewandt hat, ist natürlich kein Silber mehr vorhanden.

**) Viele Chemiker trennen die durch Schwefelammonium fällbaren Metalle in 2 Gruppen, weil die einen als Hydroxyde, die anderen als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden.

Nicht gering sind die Schwierigkeiten der Trennung dieser Gruppe, zumal wenn ausser den genannten Stoffen noch seltene Elemente wie Titan, Molybdän, Beryllium, Baryum etc. zugegen sind.

Eine der einfachsten Trennungsmethoden ist folgende:

Man löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure in der Kälte; hierbei bleiben Schwefelkobalt und Schwefelnickel wenigstens zum grössten Theil ungelöst, sie werden abfiltrirt und nach dem Auflösen in Königswasser, Abdampfen und Zusatz von essigsaurem Natrium mit salpetrigsaurem Kalium, welches nur das Kobalt fällt, getrennt, oder man benutzt eine der übrigen zahlreichen Methoden zur Trennung von Kobalt und Nickel.

Die vom Schwefelkobalt und Schwefelnickel abfiltrirte Lösung oxydirt man durch Kochen mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium. Hierbei gehen die Metalle, welche ein nach R^2O^3 zusammengesetztes sogen. Sesquioxyd zu liefern im Stande sind, namentlich Eisen, Aluminium und Chrom in diese höhere Oxydationsstufe, RCl^3 oder R^2Cl^6, über (wenn sie sie nicht schon — wie Al und Cr — besassen), während Zink und Mangan als $ZnCl^2$ und $MnCl^2$ bleiben.

Zur Trennung der Derivate der Sesquioxyde von denen der Protoxyde benutzt man den Umstand, dass erstere schwächere Basen sind als letztere, somit leichter aus ihren Salzen gefällt werden. Man bringt am besten ein unlösliches Carbonat (Baryumcarbonat) hinzu, welches Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd fällt, die übrigen Substanzen dagegen intact lässt.

Oder aber man versetzt die vorher annähernd neutralisirte Lösung mit nicht zu wenig essigsaurem Natrium, wodurch die Chloride in Acetate umgewandelt werden. Von diesen werden diejenigen der Sesquioxyde leicht beim Kochen in Essigsäure und unlösliche basische Verbindungen zersetzt, diejenigen der übrigen Metalloxyde dagegen nicht. Man kocht einige Zeit, filtrirt die Niederschläge ab, und trennt, nach eventueller Entfernung von beigemengtem Baryumcarbonat durch Fällen mit Schwefelsäure, das Chrom vom Eisen und Aluminium durch Ausfällen und darauffolgendes Schmelzen mit kohlensaurem Natrium und Salpeter, denn hierbei wird das Chromoxyd in chromsaures Natrium verwandelt, welches durch Extrahiren mit Wasser von Eisenoxyd und Thonerde getrennt wird. Letztere beide werden von einander durch Lösen in Salzsäure und Zusatz von Natriumhydroxyd im Ueberschuss getrennt, wobei Thonerde gelöst wird, während Eisenoxyd zurückbleibt. Bei Gegenwart von Chrom giebt die Baryumcarbonat-Methode bessere Resultate als die Natriumacetat-Methode.

In dem von den Sesquioxyden abfiltrirten Liquidum weist man (falls mit Baryumcarbonat gearbeitet war, nach dem Entfernen des aufgelösten Baryums mit Schwefelsäure und nach Zusatz von essigsaurem Natrium) das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, welcher weisses Schwefelzink fällt, das Mangan im Filtrat von letzterem als fleischrothes Schwefelmangan mit Ammoniak und Schwefelammonium nach.

Im Filtrate von Schwefelmangan sind die vorher als Phosphate gefällt gewesenen Metalle der alkalischen Erden (mit eventueller Ausnahme des Baryum) noch vorhanden, denn die Phosphorsäure des ursprünglichen Niederschlags ist mit den Sesquioxyden ausgefallen (wenn von den Oxyden nicht genug vorhanden war, hatte man noch etwas Eisenchlorid zugesetzt); sie werden nach den unten beschriebenen Methoden von einander getrennt. Die Phosphorsäure weist man am besten in der oxydirten Lösung des ursprünglichen Schwefelammoniumniederschlags mit Molybdänlösung nach (s. u.).

δ) Gruppe II. (Alkalische Erden.)

Das Filtrat vom Schwefelammonium-Niederschlage wird durch Abdampfen, Zusatz von Salzsäure, Kochen und Filtriren von Schwefelammonium, Hyposulfit etc. befreit und dann eine Probe desselben mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium versetzt; entsteht hierdurch ein Niederschlag, so können

Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium vorhanden sein.

Man fällt Baryum und Strontium mit Schwefelsäure als Sulfate, im Filtrate derselben Calcium mit Oxalsäure und Ammoniak als Oxalat aus, und in einer Probe des Filtrates von dem letzteren weist man Magnesium mit phosphorsaurem Natrium durch das Ausfallen von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium (Tripelphosphat) nach.

Baryum- und Strontiumsulfat kann man dann durch Kochen mit kohlensaurem Ammonium und schwefelsaurem Kalium, welches Gemenge nur das schwefelsaure Strontium in kohlensaures Strontium umsetzt, Auswaschen, Uebergiessen des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche das Strontiumcarbonat, aber nicht das Baryumsulfat löst, Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung, welche das Strontium als Sulfat fällt, u. s. w. trennen.

Gruppe I. (Alkalien.)

Zum Nachweis der Alkalimetalle Kalium und Natrium kann man sich des Spectralapparates (s. Spectral-Analyse) bedienen oder auch der Flammenfärbungen der ursprünglichen Substanz, oder aber man entfernt nach Verjagung der allmählich im Laufe der Untersuchung in der Lösung angesammelten Ammoniumsalze durch Glühen, das Magnesium durch Zusatz von Baryumhydroxyd, das Baryum durch kohlensaures Ammonium, letzteres durch Glühen und reagirt auf Kalium mit Platinchlorid oder Weinsäure, auf Natrium durch Beobachtung der Flammenfärbung am Platindraht.

Auf Ammoniumgehalt prüft man die ursprüngliche Substanz durch Zusammenreiben mit Natronlauge, wobei Ammoniak ausgetrieben und durch Bläuung von rothem Lackmuspapier, Nebelbildung mit concentrirter Salzsäure und durch den Geruch erkannt wird.

Prüfung auf Säuren.

Meist nach Auffindung der Basen prüft man auf Gegenwart der Säuren und benutzt hier wieder einige Gruppenreagentien wie

Salpetersaures Silber (z. B. Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure).
Chlorbaryum (Schwefelsäure, Phosphorsäure.)
Chlorcalcium (Oxalsäure, Weinsäure, Phosphorsäure).
Eisenchlorid,

welche auch die Gegenwart einiger organischer Säuren anzeigen, prüft dann jedoch einzeln mit bekannten Reagentien auf die nach den gefundenen Basen und bei Betrachtung der Eigenschaften und besonders der Löslichkeitsverhältnisse der betr. Substanz möglichen Säuren, so giebt z. B.

Chlorwasserstoff mit salpetersaurem Silber einen sich am Licht schwärzenden in Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber. Aehnlich Jod- und Bromwasserstoff; Jodsilber ist ganz unlöslich in Ammoniak und Bromsilber fast unlöslich in diesem Reagens.

Schwefelsäure giebt mit Chlorbaryum einen in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Phosphorsäure giebt mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem

Ammonium in gelinder Wärme einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium.

Salpetersäure vorsichtig auf eine Lösung von Eisenvitriol in fast concentrirter Schwefelsäure geschichtet, giebt einen violettbraunen Ring an der Berührungsfläche u. s. w.

II. Quantitative Analyse oder Gewichts-Analyse.

Nach Feststellung der qualitativen Zusammensetzung des betr. Körpers kann man seine Bestandtheile ihrer Menge nach, und zwar in Procenten, bestimmen. Man benutzt hierzu recht verschiedene Methoden und Operationen und zieht alle Eigenschaften der betr. Stoffe heran, welche sie von den begleitenden unterscheiden. Einzelne Mineralien und Hüttenprodukte kann man ohne Anwendung von Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten, also auf »trocknem Wege«, durch verschiedene Schmelzoperationen quantitativ analysiren und hierher gehört auch das sogen. »Probiren« von Gold- und Silberlegirungen durch Schmelzen mit Blei in einem Muffelofen, wobei das entstehende Bleioxyd die verunreinigenden Metalle, nachdem letztere sich oxydirt haben, aufnimmt und fortführt, indem es sich in die »Capelle« genannte aus Knochenasche bestehende Unterlage der schmelzenden Probe zieht.

Meist wird jedoch unter quantitativer Analyse die Bestimmung der betr. Substanz in wässriger Lösung also auf »nassem Wege« verstanden.

Als Gegensatz zu der später zu beschreibenden Maassanalyse betrachten wir zuerst die Gewichtsanalyse, welche die in der zu untersuchenden Probe enthaltenen Elemente in solche Derivate überzuführen lehrt, welche »erstens eine scharfe Gewichtsbestimmung zulassen und die ferner in Bezug auf das Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile aufs Genauste bekannt sind (5).« (pag. 1.)

Besonders wird die Eigenschaft des betr. Elementes in dieser oder jener Verbindung in Wasser (wohl auch in Alkohol, Aether etc.) unlöslich zu sein, benutzt, um dasselbe von den begleitenden zu trennen, oder auch, um es, wenn z. B. von anderen Körpern nur Wasser zugegen ist, in zur Wägung geeigneter Form zu erhalten.

Sobald also die ursprüngliche Substanz mit Hülfe von Wasser, Säuren, Aufschliessung etc. in Lösung gebracht ist, bewirkt man, dass der zu bestimmende Bestandtheil unlöslich wird und folglich sich in fester Form ausscheidet oder gefällt wird. Dies geschieht meist durch Zusatz eines Reagens, welches entweder mit dem betr. Element eine unlösliche Verbindung eingeht oder aber das Element oder ein Derivat desselben, welches unlöslich ist, aus einer löslichen Verbindung desselben abscheidet.

Beispiele der zuerst genannten Fällungsanalysen sind die Präcipitation der Schwefelsäure durch Chlorbaryum als schwefelsaures Baryum, des Silbers als Chlorsilber durch Chlorwasserstoff, des Calciums als oxalsaures Calcium durch Oxalsäure und Ammoniak, denn die Fällungsmittel finden sich wenigstens z. Th. im Niederschlage mit vor.

Beispiele der Ausscheidung eines unlöslichen Körpers aus löslichen Verbindungen desselben Elementes ist die Abscheidung von Metallhydroxyden aus löslichen Metallsalzen durch Ammoniak oder Natriumhydroxyd, z. B. Eisen- oder Kupferhydroxyd aus den betreffenden Chloriden, hierbei ist (abgesehen von den Hydroxylgruppen) nichts von dem Fällungsmittel in den Niederschlag übergegangen, und, wenn letzterer getrocknet und erhitzt ist, besteht er nur aus Eisen- resp. Kupferoxyd.

Wenn ausser dem betr. zu bestimmenden Elemente kein analoges von ihm zu trennendes in einer Lösung vorhanden ist, so kann man durch einfaches Abdampfen der Lösung und Wägung des Rückstandes das betr. Element bestimmen, wenn die Verbindung, in welcher es vorhanden, eine genau definirte ist, deren Gehalt an dem betr. Elemente man genau kennt; so kann man z. B. den Gehalt einer Kochsalzlösung an Natrium durch einfaches Abdampfen und Wägen des zurückbleibenden Chlornatriums erfahren.

Um mit Erfolg derartige Bestimmungen und besonders die Trennungen von anderen in der zu untersuchenden Probe vorhandenen Stoffen ausführen zu können, muss man erstens genaue Kenntniss der Eigenschaften der betr. Stoffe, der nachher zu wägenden Derivate und der quantitativen Zusammensetzung der letzteren besitzen, wie sie sich aus der atomistischen Zusammensetzung oder den stöchiometrischen Verhältnissen der Atome derselben ergiebt, zweitens aber auch mit den Methoden und Operationen, deren genaue Anwendung erforderlich ist, völlig vertraut sein, um Verluste und Ungenauigkeit zu vermeiden.

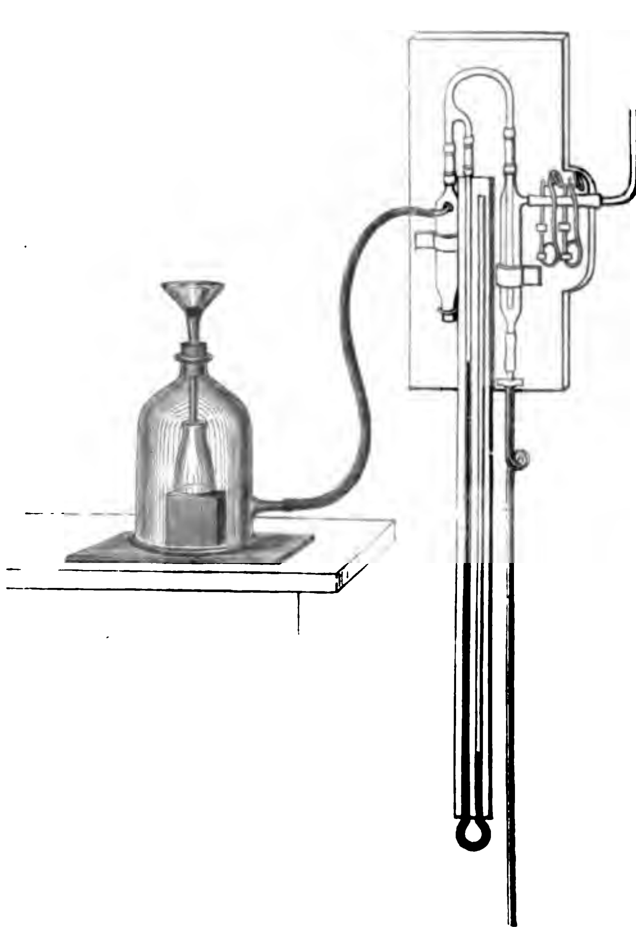
In Hinsicht der Eigenschaften der betr. Verbindungen sei auf die allgemeinen Handbücher der Chemie sowie auf die Zusammenstellung der hier besonders in Betracht kommenden Eigenschaften in den Handbüchern über analytische Chemie verwiesen, in Hinsicht der atomistischen Zusammensetzung der Körper auf die Forschungen über die Atomgewichte, welche von Jahr zu Jahr dieselben mehr berichtigen (1, 1a), in Hinsicht auf die Manipulationen auf die analytischen Bücher z. B. die vortrefflichen Beschreibungen im ersten Theile von FRESENIUS quantitativer Analyse (5).

Es ist unmöglich, auch nur annähernd eine Uebersicht der im Gebrauch befindlichen Bestimmungs- und Trennungsmethoden hier zu geben, und es sei nur bemerkt, dass ein grosser Theil der in der qualitativen Analyse gebräuchlichen Methoden auch zur quantitativen Analyse dienen kann, und dies um so besser, je leichter die Niederschläge rein zu erhalten sind, und je vollständiger die betr. Stoffe in die Niederschläge eingehen.

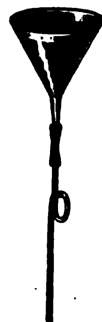
Wir begnügen uns deshalb, als Beispiel einer quantitativen Untersuchung die Analyse des Kupfervitriols oder wasserhaltigen schwefelsauren Kupfers, $CuSO_4 + 5H_2O$, in extenso zu beschreiben, und verweisen im übrigen auf die betr. Handbücher und Abhandlungen.

Man zerreibt das reine Salz, presst zwischen Löschpapier, lässt einige Stunden an der Luft liegen, um etwaige Feuchtigkeit verdunsten zu lassen, wägt dann in einem vorher tarirten Tiegel mit Deckel oder einem leichten mit Stöpsel versehenen Gläschen eine am besten 0·3—0·5 Grm. betragende Quantität ab, löst diese in Wasser, versetzt mit ziemlich viel reiner Natronlauge, so dass die Reaction des Gemenges stark alkalisch ist, erhitzt unter Umrühren zum Kochen, und zwar am besten in einer Platinschale, um ein Angreifen von Glas- oder Porzellangefässen durch die Natronlauge zu verhüten. Der erst gefällte blaue Niederschlag von Kupferhydroxyd wird hierbei schwarzbraun, zieht sich zusammen und senkt sich zu Boden. Während dessen richtet man ein Filter her, und zwar aus ganz reinem sogen. schwedischen Papier, oder aber aus Papier, welches vorher mit verdünnter Salzsäure (wohl auch Flusssäure), dann Wasser von Verunreinigungen möglichst befreit wurde, und dessen Aschengehalt man kennt. Man passirt durch dieses Filter die fast klar gewordene über dem Kupferoxyde stehende Flüssigkeit, übergiesst das Oxyd mit heissem Wasser, kocht noch einmal auf, filtrirt nach dem Absitzen die Flüssigkeit, kocht vielleicht noch einmal mit Wasser auf und bringt

dann nach der Flüssigkeit auch den Niederschlag durch Nachspritzen von heissem Wasser mit Hülfe einer Spritzflasche auf das Filter. Hierauf wäscht man letzteres sammt dem Niederschlage so lange mit heissem Wasser durch Aufspritzen, bis nur noch reines Wasser durchläuft, und bis keine der ursprünglich in der Flüssigkeit, welche das Kupferoxyd bedeckte, enthaltenen Verunreinigungen mehr in den ablaufenden Tropfen nachzuweisen ist, bis also die alkalische Reaction derselben auf Lakmuspapier und die Reaction auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum und Salzsäure nicht mehr nachzuweisen sind. Beim Filtriren bedient man sich mit Vortheil zur Beschleunigung einer Saugvorrichtung. Die ein-



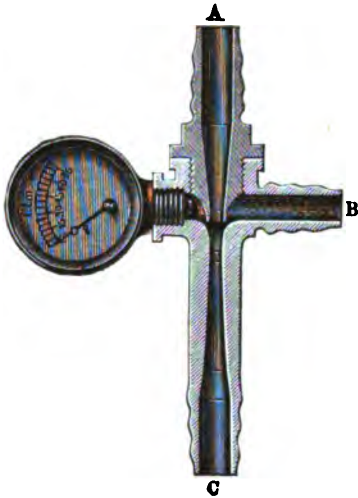
BUNSEN's Wasserluftpumpe mit Filtrirglocke, Trichter und Platinconus. (Ch. 18.)



PICCARD's Filtrirrohr. (Ch. 19.)

fachste dieser Vorrichtungen ist ein an den Trichter mittelst eines Kautschukschlauches von PICCARD (89) angefügtes, zu einer Schleife gebogenes, übrigens gerades Rohr von 20—30 Centim. Länge; complicirtere, aber auch wirksamere, wenn auch etwas schwieriger zu handhabende Vorrichtungen sind als Saugpumpe besonders von BUNSEN (97) und nachher als Strahlpumpe von ARZBERGER und ZULKOWSKY (107), von FISCHER und anderen (90) in die Laboratorien eingeführt worden. Sie bringen unter dem Filter einen luftleeren oder luftverdünnten Raum hervor, in welchen die äussere Luft die auf dem Filter stehende Flüssigkeit mit Gewalt drückt. Um ein Reissen des Filters zu verhüten, hat man dasselbe durch eine Unterlage aus Platinblech, welche der Form des Trichters angepasst ist (Platinconus) (97) oder aus Pergamentpapier zu unterstützen.

Beim Aufgiessen der Flüssigkeit auf das Filter bestreicht man die Seite des Gefässes, über welche man giesst, mit einer Spur Fett, um ein Adhäriren und

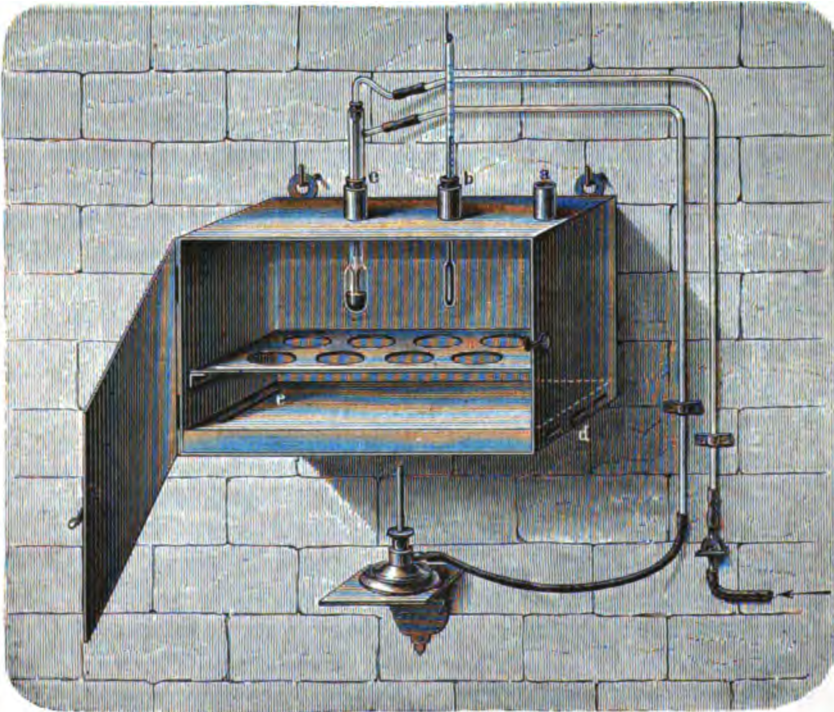


Strahlpumpe. (Ch. 20.)


Quantitatives Filtriren. (Ch. 21.)

Herunterlaufen der Flüssigkeit zu hindern, und leitet die Flüssigkeit mittelst eines angelegten Glasstabes in das Filter.

Das gutgewaschene Kupferoxyd wird nun getrocknet, und zwar am besten in einem sogen. Trockenschrank, d. h. einem aus Metall hergestellten mit Thür versehenen Kasten, welcher durch eine untergesetzte Lampe auf bestimmte durch Thermometer und Gasregulator zu kontrolirende Temperatur gebracht wird. Um gleichmässige Temperatur zu erreichen, sind wohl die Wände des Trocken-



Trockenschrank mit Gasregulator. (Ch. 22.)

schrankes doppelt und die Zwischenräume für Temperaturen bis 100° mit Wasser, resp. eingeleitetem Dampf, für höhere Temperaturen mit Oel erfüllt.

Wenn das Filter mit Kupferoxyd trocken geworden ist, muss das letztere gewogen und das Filter vorher durch Verbrennen zerstört werden.

Man glüht zu diesem Zwecke einen Porzellantiegel, um ihn von Feuchtigkeit zu befreien, lässt ihn in einem speciell zu diesem Zwecke construirten Gefäss (dem Exsiccator), dessen Luft durch darin befindliches Chlorcalcium, resp. durch Schwefelsäure stets trocken gehalten wird, erkalten, und wägt ihn. Hierauf schüttet man soviel des Niederschlages, wie leicht vom Filter abfällt, in den Tiegel und verbrennt das Filter sammt den Resten des Niederschlages auf dem Deckel des Platintiegels oder in zusammengerolltem und mit einem Platindraht zusammengehaltenen Zustande in einer kleinen Flamme und lässt die Asche in den Tiegel fallen. Das Kupferoxyd wird nun, um Spuren etwa reducirter Substanz wieder zu oxydiren, mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet, sehr vorsichtig erhitzt und dann geglüht. Man setzt den noch etwas warmen Tiegel in den Exsiccator und wägt nach vollständigem Erkalten. Was der Tiegel jetzt mehr wiegt als vorher, ist das Gewicht des Kupferoxydes mit der Spur Asche, welche auch das reinste Papier fast stets hinterlässt; man zieht letztere ab, und rechnet das Kupferoxyd auf Procente des Kupfervitriols um, oder aber man berechnet aus dem Kupferoxyde das entsprechende Gewicht Kupfer und dies als Procente der Ursprungssubstanz. Auf analoge Weise fällt man aus einem anderen Antheil Kupfervitriol die Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorbaryum und etwas Salzsäure zu der kochenden Lösung als schwefelsaures Baryum aus, filtrirt dieses ab, wäscht es bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat, trocknet, verascht das Filter und wägt das schwefelsaure Baryum, dessen Schwefelsäure nach stöchiometrischen Grundsätzen berechnet wird.

(Ch. 23.) Exsiccator.

Das Wasser des Kupfervitrioles bestimmt man durch den Gewichtsverlust, welchen eine gewogene Menge des Salzes beim Trocknen über einer sehr kleinen Flamme oder aber auch bei circa 300° erleidet.

Auf diese Weise werden z. B. folgende Daten*) gewonnen:

Schwefelsaures Kupfer $CuSO_4 + 5H_2O$

a) Schwefelsäurebestimmung

Tiegel + Substanz	15·5554
Tiegel	15·2434
Angewandte Substanz	0·312 Grm.
Tiegel + $BaSO_4$	15·2094 Grm.
Tiegel	14·9173 „
$BaSO_4$ + Filter-Asche	0·2921 Grm.
Filter-Asche	0·0006 „
$BaSO_4$	0·2915 Grm.
SO_3	0·10009 Grm.
Gef.	32·08 ⅹ.

*) Bei diesen Berechnungen sind die oft angewandten abgerundeten Atomgewichte in Anwendung gebracht. L. MEYER u. SEUBERT (1a) rathen zur Anwendung der genauen Zahlen, von welchen sie eine Zusammenstellung geben.

b) Wasser- und Kupferbestimmung.

Tiegel + Substanz	16·5178
Tiegel	16·1021
Angewandte Substanz	0·4157
Tiegel + Substanz	16·5178
Tiegel + Substanz nach 4stündigem Trocknen bei 280°	16·3674
Wasser oder Verlust	0·1504
Gef.	36·18 %
Tiegel + CuO	15·0498
Tiegel	14·9170
CuO + Filter-Asche	0·1328
Filter-Asche	0·0006
CuO	0·1322
Gef.	31·80 %
Cu	0·10548
Gef.	25·37 %.

	berechnet	Gef.
CuO	31·77 %	31·80 %
SO_3	32·11 %	32·08 %
H_2O	36·12 %	36·18 %
(Cu	25·35 %)	(25·37 %)
	100·00 %	100·06 %.

Sehr kleine Differenzen finden sich fast stets zwischen den gefundenen und berechneten Mengen, und es ist dies natürlich, da eben sämmtliche Resultate menschlicher Arbeit nicht absolut genau sind. Wenn die Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Mengen nicht über 0·1—0·2 % hinausgehen, sieht man meist die Resultate als genügend genau an.

Wenn eine Fällungsmethode nur einer der oben genannten Bedingungen genügte, wenn z. B. der Niederschlag zwar die gesuchte Verbindung vollständig enthält, jedoch nicht leicht in der zur Wägung nöthigen Reinheit zu gewinnen ist, löst man ihn nach dem Abfiltriren wieder auf und fällt die gesuchte Verbindung in anderer Form.

So wird die Phosphorsäure sehr leicht und vollständig mit Molybdänsäurelösung als phosphormolybdänsaures Ammonium ausgefällt und von anderen Stoffen getrennt, doch ist dieser Niederschlag nicht leicht und sicher frei von überschüssiger Molybdänsäure zu erhalten, und vielleicht seine Zusammensetzung nicht ganz constant, darum löst man ihn in Ammoniak und fällt die darin enthaltene Phosphorsäure dann als phosphorsaures Ammonium-Magnesium aus, welches geglüht und gewogen wird und die Phosphorsäure berechnen lässt.

Wenn verschiedene zu bestimmende Elemente in einer Substanz vorhanden sind, kann man zuweilen ein Element nicht eher bestimmen, als bis das zweite oder die anderen Begleiter aus der Lösung entfernt sind, man bestimmt dann erst eins der Elemente durch Fällung und darauf in der von diesem ersten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit das zweite Element. So fällt man bei der Analyse von Legirungen von Silber und Kupfer (Münzen) mit Chlorwasserstoffsäure das Silber als Chlorsilber aus, und erst in dem Filtrate von diesem Niederschlage das Kupfer mit Natronlauge als Kupferoxyd, denn, wollte man zu der gemengten Lösung Natronlauge geben, so würde man beide Elemente zugleich ausfällen.

Besondere Methoden, wie z. B. auch die sogen. »indirekte Analyse«, von Gemengen können wir hier nur andeuten. Das Princip der indirekten Analyse ist die Ermittelung der Quantität eines dritten Stoffes, welche zur Sättigung einer bestimmten Menge des Gemenges zweier anderer nöthig ist, von welchen man weiss, dass sie verschiedene Mengen dieses dritten Stoffes zur Sättigung erfordern, und wie viel dieses dritten Stoffes jede einzelne erfordern würde, wenn er allein vorhanden wäre. Wenn also zu einem Gemenge zweier Verbindungen, deren Metalle mit einem 3. Stoff sich vereinigen können, dieser 3. Stoff gegeben wird, werden sehr verschiedene Mengen des letzteren in den Niederschlag eingehen, wenn die beiden Metalle von verschiedener Sättigungscapacität in verschiedener relativer Menge vorhanden sind, und somit dient die in den Niederschlag eingehende Quantität dieses 3. Stoffes als Maass für die vorhandene Menge jedes der beiden Metalle.

In neuerer Zeit benutzt man vielfach den galvanischen Strom (9b) in der Analyse und zwar besonders zum Ausfällen von Metallen, eine Methode, welche ursprünglich besonders zu Kupferbestimmungen (92—94), jetzt jedoch auch zur Bestimmung von mancherlei anderen Metallen wie Zink, Nickel u. s. w. mit grossem Vortheil angewandt wird. Bei dieser Methode bringt man in die zu analysirende Flüssigkeit die Polenden einer galvanischen Batterie, der negative Pol endigt in einem zu einem Conus (96) gebogenen und vor der Operation gewogenen Platinblech, auf letzterem setzt sich durch die Thätigkeit des Stromes das reducirte Metall ab, wird nach einigen Stunden mit Wasser, dann Alkohol und Aether abgespült, getrocknet und gewogen.

Als Electricitätsquelle benutzt man entweder eine galvanische Batterie irgend einer Construction, besonders MEIDINGER'sche Elemente und Tauchbatterien, oder eine thermoëlektrische durch Gas zu heizende Säule (95), oder aber eine durch Dampf getriebene electromotorische Maschine.

Von sonstigen physikalischen Methoden könnte man als für die unorganische Analyse Wichtigkeit besitzend folgendes anführen:

Man kann die Concentration von Säuren, Basen oder Salzen, sobald eine reine wässrige Auflösung derselben vorliegt, durch Ermittelung des specifischen Gewichts dieser Lösungen, welchem bestimmte Concentrationen entsprechen, erfahren.

Man kann ferner aus der Farbe mancher Lösungen auf den Gehalt der letzteren an der betr. Substanz schliessen und bedient sich zu derartigen »colorimetrischen« Untersuchungen der »Chromoskope« genannten Instrumente (111).

III. Maass- oder Volumetrische Analyse (41—45).

α) Allgemeines.

Wie begreiflich ist mit dem Filtriren, Trocknen, Wägen etc. der Niederschläge der quantitativen Analyse stets ein nicht unbedeutender Zeitaufwand verbunden, und besonders in Fällen, in welchen es auf Zeit- und Arbeitsersparung ankommt, benutzt man eine andere Art der Analyse, die Maass- oder volumetrische Analyse oder die Titrirmethoden. Mit grösster Sorgfalt und Genauigkeit angewandt leisten viele Titrirmethoden dasselbe wie die Gewichtsanalyse, und einige Titrirmethoden geben sogar Resultate, welche auf andre Weise kaum zu erreichen sind.

In der volumetrischen Analyse kommen natürlich dieselben oder ähnliche chemische Umsetzungen in Betracht wie in der Gewichtsanalyse, es findet sich

jedoch der grosse Unterschied zwischen diesen beiden Zweigen der analytischen Chemie, dass nicht die Produkte der Zersetzung gewogen werden, sondern dass die Quantität des zur Zersetzung nöthigen Reagens bestimmt wird, welches begreiflicherweise in genauem stöchiometrischem Verhältniss zur vorhandenen Quantität der zu bestimmenden Elemente resp. seiner Verbindung steht. Es fällt somit das zeitraubende Filtriren, Wägen etc. des Produktes der Zersetzung weg und wird ersetzt durch die Quantitätsbestimmung des Reagens.

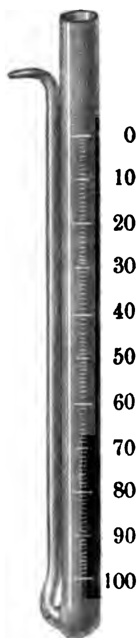
Wenn nicht schon eine durch die Natur der beabsichtigten Zersetzung bedingte Erscheinung, z. B. das Entstehen und das Vergehen eines Niederschlages dies ermöglicht, bringt man, um genau den Punkt zu erkennen, an welchem die zur gewünschten Zersetzung nöthige Menge des Reagens (der Titrirflüssigkeit) zugesetzt ist, einen Indicator hinzu, d. h. eine Substanz, welche irgend eine auffallende Erscheinung, z. B. eine Farbenänderung zeigt, sobald man eine eben genügende Menge oder vielmehr meist einen sehr geringen Ueberschuss des Reagens hinzugesetzt hat.

So setzt man, wenn man Chlor mit einer Lösung von salpetersaurem Silber titriren will, etwas chromsaures Kalium zu, welches, so lange das hinzutropfende Silber noch Chlor vorfindet und mit diesem als Chlorsilber ausfällt, keine Action ausübt, aber, sobald das Chlor völlig in den Niederschlag übergegangen ist, rothes chromsaures Silber bildet, wenn noch ein Tropfen Silberlösung hinzukommt. Bei der Bestimmung von Säuren durch Zugeben einer titrirten Alkalilösung setzt man Lakmustinctur hinzu, welche so lange roth bleibt, wie die Säure vorherrscht, in dem Momente der Neutralisation dagegen die Flüssigkeit blau färbt.

Die Bestimmung der Quantität des zugesetzten Reagens geschieht im allgemeinen durch Maass- oder Volumbestimmung mit Hülfe von in Ccentim. eingetheilten oder calibrirten Gefässen von besonderer Form, den Büretten (s. u.), es ist jedoch auch vorgeschlagen worden, die zu zusetzenden Lösungen zu wägen (109).

Die Büretten besitzen stets Röhrenform, bieten im übrigen jedoch einige Verschiedenheiten.

Von Gay-Lussac ist vor langer Zeit die nach ihm benannte Form benutzt, eine 1—2 Centim. weite 20—50 Centim. hohe Röhre mit unten angelöthetem engem Seitenrohr, welches parallel und enganliegend mit dem weiteren Rohr sich erhebt und oben eine seitlich gebogene Ausflussspitze besitzt. Von oben nach unten ist die Bürette in Cc. und $\frac{1}{5}$ Cc. resp. $\frac{1}{10}$ Cc. getheilt. Man füllt beim Gebrauch die Bürette bis zum Nullpunkt der Theilung an, lässt durch Neigen der Bürette die Flüssigkeit aus der Spitze ausfliessen und liest nach dem Gebrauch die fehlenden Cc. an der Theilung ab.

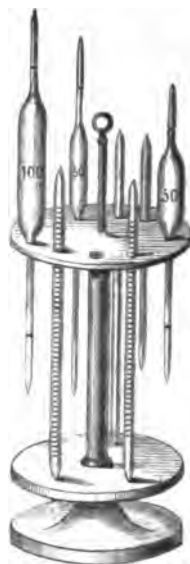


Gay-Lussac's Bürette. (Ch. 24.)

Eine sehr verbreitete Form der Bürette rührt von Mohr her, diese Büretten sind einfache gerade in Cc. resp. $\frac{1}{5}$ Cc. oder $\frac{1}{10}$ Cc. getheilte Röhren von 1—2 Centim. Durchmesser und bis 60 Centim. Höhe, welche unten verengt und durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit einer gläsernen Ausflussspitze verbunden sind; der Kautschukschlauch wird durch einen Quetschhahn, welcher ursprünglich aus 2 durch Kautschuk verbundenen Hornstücken, jetzt aber aus gebogenem Messingdraht construirt wird, verschlossen, und lässt sich durch einen gelinden Druck auf den Quetschhahn leicht öffnen,



(Ch. 25.) MOHR's Bürette.



Gestell mit Pipetten.
(Ch. 26.) (s. u.)

so dass die Flüssigkeit austropft resp. -fliesst.

Die MOHR'schen Büretten sind im Gebrauch sehr bequem, sie können jedoch nicht angewandt werden, wenn die hineinzugiessende Flüssigkeit die Kautschukröhre angreift, dies ist z. B. beim übermangansauren Kalium der Fall, und deshalb benutzt man zum Arbeiten mit Chamäleon entweder Büretten nach GAY-LUSSAC oder MOHR'sche Büretten mit Glashahn.

Der Quetschhahn ist bei diesen durch einen an die weitere Röhre angeschmolzenen Glashahn mit Ausflussspitze ersetzt, oder aber die Ausflussöffnung wird durch einen von oben in dieselbe geschliffenen Glasstab, der in der Bürette bis über das obere Ende hinausreicht, verschlossen.

Man füllt die Büretten meist durch Eingiessen von oben, zuweilen auch durch Einfliessen von unten oder durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr aus einer mit Gummischlauch damit verbundenen höher stehenden Flasche. Das geschieht besonders dann, wenn eine grosse Zahl gleichartiger Analysen auszuführen ist, somit die Bürette stets dieselbe Flüssigkeit enthält, und kein Wechsel der Natur ihres Inhalts eintritt.

Ausser den Büretten kommt noch eine Reihe anderer Gefässe von bestimmtem Gehalt in Anwendung, nämlich Pipetten und Maassflaschen. Pipetten sind oben und unten verengte Röhren, welche durch Saugen mit dem Munde, während ihr unteres Ende in die betr. Flüssigkeit taucht, gefüllt werden, und welche von einer oberen Marke bis zur Ausflussspitze oder auch bis zu einer unteren Marke ein bestimmtes Volum Flüssigkeit (z. B. 1, 5, 10, 50, 100 Cc.) fassen.

Die Maassflaschen und Cylinder sind für grössere Mengen Flüssigkeit

bestimmt, erstere fassen bis zu einem den Hals des Kolbens ringförmig umgebenden Striche 100, 300, 500, 1000 Cc. Die Cylinder sind analog den Büretten in einzelne Cc. oder auch gröber eingetheilt.


Maass-kolben. (Ch. 27.)

Zahlreiche Titrirmethoden sind vorhanden und z. Th. in allgemeinem Gebrauch, sie lassen sich gruppenweise zusammenfassen:

β) Alkalimetrische Methoden.

Man kann freies (oder auch an Kohlensäure gebundenes) Alkali bestimmen, wenn man ermittelt, wie viel einer Säureauflösung von bestimmtem Gehalt dazu nöthig ist, das erstere zu sättigen, und umgekehrt kann man freie Säure irgend einer Art bestimmen, indem man die Quantität einer Alkalilösung von bekanntem Gehalt oder Titer ermittelt, welche zur Sättigung erforderlich ist. Man wägt also von der zu analysirenden Probe eine gewisse Menge (1—3 Grm.) ab, löst in Wasser und setzt als Indicator Lakmustinctur (oder einen anderen Farbenindicator s. u.) zu, welche, wenn Alkali titrirt wird, blau bleibt, wenn aber Säure vorhanden ist, und mit Alkali titrirt werden soll, sich roth färbt.

Die einlaufenden Tropfen titrirter Säure bringen an der Einfallsstelle in der blauen alkalischen Flüssigkeit Rothfärbung hervor, welche beim Umrühren verschwindet, so lange noch Alkali im Ueberschuss bleibt, welche aber in dem Momente der eingetretenen Sättigung permanent bleibt. Umgekehrt wird beim Titriren der abgewogenen Säure mit der alkalischen Flüssigkeit die eingetretene Sättigung durch das Auftreten der bleibenden Blaufärbung angezeigt.

Die verbrauchten Mengen der Lösungen werden an der Bürette abgelesen, nach dem bekannten Gehalt der Lösungen das Verbrauchte an Säure resp. Alkali berechnet und hieraus nach stöchiometrischem Verhältniss die zur Sättigung nöthige Menge von Alkali, resp. Säure, welche in der untersuchten Probe vorhanden gewesen ist.

Früher wurden die Titrirflüssigkeiten recht willkürlich zusammengesetzt, jetzt benutzt man nach dem Vorgange von F. MOHR dagegen meist sogen. normale Lösungen, d. h. solche, welche nach MOHR das (nach früheren Formeln geschriebene) Aequivalent der betr. Substanz in Gramm ausgedrückt im Liter enthalten.*)

So enthält Normal-Salzsäure 36·5 Grm. HCl im Liter, Normal-Salpetersäure 63 Grm. NO_3H oder 54 Grm. N_2O_5, Normal Schwefelsäure 49 Grm. H_2SO_4 oder 40 Grm. SO_3, Normal Kalilauge 56 Grm. KOH oder 47 K_2O, Normal Natronlauge 40 Grm. NaOH oder 31 Grm. Na_2O, Normal Ammoniak 17 Grm. NH_3 im Liter u. s. w.**)

Die Herstellung der unorganischen Normal-Säure-Lösungen ist umständlich und ihre Beschreibung würde hier zu weit führen, sehr bequem dagegen ist die Herstellung von Normal-Oxalsäure, weil man von dieser gut krystallisirten, leicht rein zu erhaltende Substanz nur 1 Aequivalent nach MOHR oder die 1 Mol. HCl

*) Diesen für die früher gebräuchlichen Formeln construirten Satz kann man vielleicht in folgenden umändern: »Normale Lösungen halten im Liter diejenige Quantität der betr. Substanz in Grm., welche 1 Mol. oder 36·5 Grm. HCl äquivalent ist.« Umänderung des ganzen Systems, wie WINCKLER (45b) es will, halte ich für verwerflich, da dieselbe leicht grosse Confusion hervorbringen kann. Jetzt giebt es nur eine Normalnatronlauge mit 40 Grm. NaOH im Liter, wenn aber die WINCKLER'sche mit 80 Grm. im Liter von Einigen acceptirt wird, weiss man nie mehr mit Sicherheit die Literaturangaben zu deuten.

**) In Betreff der genaueren Zahlen s. (1a).

äquivalente Menge in Grm. ausgedrückt zu 1 Liter zu lösen braucht. Dies ist (da Oxalsäure 2basisch ist) $\frac{C_2H_2O_4 + 2H_2O}{2} = \frac{126}{2} = 63$ Grm.

Diese systematische Einrichtung der Lösungen hat den Vortheil, dass alle Flüssigkeiten in sehr einfachem Verhältniss zu einander stehen, dass nämlich gleiche Volumina sämmtlicher normalen Säureflüssigkeiten für einander gebraucht werden können und ihr gleiches Volumen sämmtlicher alkalischer Flüssigkeiten sättigen, ferner aber, dass man ohne weitere Rechnungen weiss, dass jedem Liter Normalsäure 1 Aequivalent der betr. Base in Grm. ausgedrückt, entspricht, 1 Cc. der Säure soviel Mgrm. der Base, wie 36·5 Mgrm. HCl äquivalent ist, anzeigt, und umgekehrt jedem Cc. der alkalischen Titrirflüssigkeit $\frac{1}{1000}$ Aequivalent der Säure in Grm. oder 1 Aequivalent in Mgrm. ausgedrückt entspricht.

So zeigt 1 Cc. Normalsalzsäure 56 Mgrm. KOH, 1 Cc. Normalschwefelsäure 47 Mgrm. K_2O, 1 Cc. Normalnatron 40 Mgrm. SO_3 oder 49 Mgrm. H_2SO_4 oder 36·5 Mgrm. HCl an.

Wenn aus gewissen Gründen die sich nach der obigen Regel ergebende Concentration zu gross ist, stellt man Zehntel-Normal-Lösungen her, z. B. Zehntel-Normal-Kochsalzlösung, indem man $\frac{58\cdot5}{10}$ oder 5·85 Grm. NaCl, Zehntel-Normal-Silberlösung, indem man $\frac{170}{10}$ oder 17 Grm. $AgNO_3$ zu 1 Liter löst; Zehntel-Normal-Kali hält nur 4·7 Grm. K_2O, Zehntel-Normal-Salzsäure nur 3·65 Grm. HCl im Liter. Diese verdünnten Lösungen zeigen natürlich auch nur ein Zehntel der Mengen an, welcher die normalen Lösungen entsprechen, so zeigt 1 Cc. der eben genannten Zehntel-Normal-Salzsäure nur 5·6 Mgrm. KOH oder 1·7 Mgrm. NH_3, 1 Cc. Zehntel-Normal-Kali nur 5·4 Mgrm. N_2O_5 an u. s. w.

Wie die Alkalien kann man auch alkalische Erden mit Normalsäure titriren, und in der That wird stets die der angewandten Säure äquivalente Menge angezeigt, so giebt 1 Cc. Normal-Säure $\frac{1}{2}$ Molekül (1 Aequivalent) CaO in Mgrm. oder 28 Mgrm. CaO an; ebenso kann man auch das Alkali von Carbonaten auf gleiche Weise titriren, weil in der Reaction die schwache Kohlensäure ausgetrieben wird, 1 Cc. Normalsäure zeigt so z. B. 69·1 Mgrm. K_2CO_3 und 50 Mgrm. $CaCO_3$ an.

Beim Titriren von Carbonaten muss man einige Vorsichtsmaassregeln anwenden, nämlich, man muss die frei werdende Kohlensäure durch Kochen vertreiben, damit sie die Farbenänderung des Lakmus nicht stört, und am genausten wird die Analyse, wenn man die abgewogene Untersuchungsprobe mit überschüssiger Normalsäure kocht, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, und dann durch allmähliches Zutröpfeln von Normal-Kali die roth gewordene Flüssigkeit eben wieder ins Blaue umschlagen lässt. Da gleiche Volume Normal-Kali und Normal-Säure sich tilgen, so braucht man nur von der angewandten Normal-Säure die zugesetzten Cc. Normal-Kali abzuziehen, um die wirklich erforderlich gewesene Menge Säure zu erfahren. Man wendet diese Art des Zusatzes eines Ueberschusses und Bestimmung des letzteren durch ein anderes Reagens nicht nur in der Alkalimetrie sondern auch in anderen Methoden der volumetrischen Analyse an und bezeichnet sie allgemein als Rest- oder Differenz-Methoden.

Als Beispiel einer Alkalibestimmung möge die Bestimmung des Natrons in der Soda angeführt werden.

60 Grm. krystallisirte Soda werden nach sorgfältigem Mischen der grösseren

zu untersuchenden Quantität abgewogen, in einer Literflasche in Wasser gelöst und die Flasche bis zur Marke angefüllt. Nach dem Schütteln und eventuellen Filtriren saugt man 100 Cc. der Lösung in eine 100 Cc. Pipette, oder misst sie in einem 100 Cc. Kolben ab, lässt das Quantum in eine Porzellanschale oder in einen ERLENMEYER'schen Kolben fliessen, färbt mit Lakmus blau, und setzt aus der Bürette mit Normal-Säure so lange zu, bis die Kohlensäure unter Brausen z. Th. entwichen ist und bis die Flüssigkeit lebhaft roth (nicht mehr weinroth) gefärbt ist. Jetzt erhitzt man zum Kochen, bis die Kohlensäure entwichen ist, und lässt dann aus der Alkalibürette bis zur eben eintretenden Blaufärbung zufliessen. Zum Rothfärben waren z. B. 45·2 Cc. Normalsäure verbraucht

zurücktitrirt 5·4 „ Normalalkali,

folglich erforderlich 39·8 Cc. Normalsäure,

welche nach dem Ansatz

$$1 : 143 \text{ Mgrm. } Na_2CO_3 + 10H_2O = 39{\cdot}8 : x$$

$$x = 5{\cdot}6914 \text{ Grm. krystallisirte Soda,}$$

oder nach

$$1 : 53 \text{ Mgrm. } Na_2CO_3 = 39{\cdot}8 : x$$

$$x = 2{\cdot}1094 \text{ Grm. wasserfreie Soda}$$

anzeigen.

In den angewandten 100 Cc. Lösung, welche $\frac{60 \times 100}{1000} = 6$ Grm. Soda enthielten, sind also an reiner krystallisirter resp. wasserfreier Soda enthalten

$$94{\cdot}86\% \; Na_2CO_3 + 10H_2O \quad \text{oder} \quad 35{\cdot}16\% \; Na_2CO_3,$$

und eine Rechnung auf Natron ergibt ebenso

$$26{\cdot}54\% \; NaOH \quad \text{und} \quad 20{\cdot}57\% \; Na_2O.$$

Statt des früher allein gebräuchlichen Farbenindicators, des Lakmus, werden jetzt eine grosse Reihe anderer Farbstoffe benutzt, weil sie z. Th. empfindlicher sind, schärfer den Neutralisationspunkt anzeigen, oder auch sonstige Vortheile z. B. beim Titriren von Substanzen, welche Kohlensäure enthalten, bieten.

Hier ist am längsten und neben dem Lakmus am häufigsten in Gebrauch die Rosolsäure, welche saure Lösungen gelb, alkalische schön roth und neutrale fast gar nicht färbt. Ferner werden Phenol-Phtaleïn, Tropaeolin u. a. zum Titriren benutzt.

In anderen Fällen werden Niederschläge hervorgerufen, welche die zugesetzte Normalflüssigkeit binden, letztere kann auch hier also erst dann eine charakteristische Reaction mit dem zugesetzten Indicator zeigen, wenn sie in kleinem Ueberschuss verhanden ist.

Hierzu gehört die schon berührte Bestimmung von Kochsalz oder vielmehr Chlor mit Zehntel-Normal-Silberlösung, welch letztere erst dann mit dem Kaliumchromat rothes Silberchromat liefern kann, wenn alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist.

Wenn man Silber zu bestimmen hat, setzt man nach GAY-LUSSAC's ursprünglicher Methode Kochsalzlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, wenn man eine weitere kleine Menge dieser Lösung eintropfen lässt; man kann dies, begünstigt durch den Umstand, dass die Flüssigkeit sich nach starkem Schütteln völlig klärt, leicht beobachten, oder aber man benutzt statt Kochsalzlösung eine

Rhodanammoniumlösung von bestimmtem Gehalt (112) und als Indicator ein Eisenoxydsalz; so lange das Rhodanammonium Silber in Lösung vorfindet, bildet es Rhodansilber, sobald dagegen die genügende Menge Rhodan einge-

bracht ist, bildet ein weiterer Tropfen mit dem Eisensalz blutrothes Eisenrhodanid, welches der Flüssigkeit einen röthlichen Stich verleiht und das Ende der Titrirens anzeigt.

Um Phosphorsäure zu titriren, benutzt man Lösungen von salpetersaurem oder essigsaurem Uranoxyd; man versetzt die Phosphorsäure haltende Flüssigkeit, um etwa anwesende stärkere Säuren zu binden und durch Essigsäure zu ersetzen, mit essigsaurem Natrium und lässt die Uranlösung zutropfen, während man zum Kochen erhitzt, worauf weissliches phosphorsaures Uran sich abscheidet. Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen der gemengten Flüssigkeit mit einem Glasstabe heraus, bringt ihn zu einem Tropfen einer concentrirten frisch bereiteten Lösung von gelbem Blutlaugensalz und beobachtet, ob bräunliche Färbung auftritt. Sobald letzteres sich zeigt, ist der Punkt, an welchem sämmtliche Phosphorsäure als Uranphosphat gefällt ist, erreicht, und eine kleine Quantität Uranacetat überschüssig in der Flüssigkeit, dieser Ueberschuss muss die bekannte braune Färbung mit Blutlaugensalz zeigen, während, so lange Phosphorsäure noch disponibel war, das Uran mit derselben zu Phosphat, welches mit Blutlaugensalz keine Zersetzung erleidet, zusammenging.

Man nennt solche Reactionen, welche nicht mit der ganzen Flüssigkeit, sondern nur mit einzelnen Tropfen derselben, sei es auf einem Porzellanteller, sei es auf Papier, angestellt werden, Tüpfelreactionen.

γ) Auf Oxydations- und Reduktionsvorgänge gegründete Methoden.

Wie zur Ausfällung eines Metalles eine stöchiometrisch bestimmte Menge eines anderen Stoffes gehört, so ist zur Umwandlung einer niederen Oxydationsstufe in eine höhere eine ganz bestimmte Menge Sauerstoff nöthig, und umgekehrt kann eine bekannte Menge Sauerstoff nur eine bestimmte Menge z. B. von Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydiren, es wird also, wenn man ermittelt, wie viel Sauerstoff zum Oxydiren eines Oxydules zu Oxyd nöthig ist, ein genaues Urtheil über die vorhandene Quantität des Oxydules resp. des Metalles in demselben möglich sein.

Den Sauerstoff wendet man nicht frei, sondern in Gestalt einer leicht ihn abgebenden also stark oxydirenden Verbindung an, und hier in erster Linie das sogen. mineralische Chamäleon, das übermangansaure Kalium, $KMnO_4$, an.

Dieses Salz besitzt bekanntlich eine sehr lebhafte rothe Farbe, zu Manganoxydulsalz reducirt dagegen ist es fast farblos, und man sieht deshalb, wenn man es zu einer Sauerstoff aufnehmenden Substanz setzt, die Flüssigkeit höchstens im ersten Moment röthlich werden, dann jedoch die Farbe verschwinden; ist alle oxydirbare Substanz mit Sauerstoff versehen, so hört dies Verschwinden auf, und der nächste Tropfen Chamäleonlösung färbt die Flüssigkeit roth. Kennt man den Gehalt der Chamäleonlösung an übermangansaurem Kalium, so kennt man auch den Gehalt an disponiblem Sauerstoff und hieraus die anwesende Menge oxydirbarer Substanz.

Chamäleonlösung wird besonders zur Bestimmung des Eisens gebraucht, man bringt zu diesem Zweck die Gesammtmenge des Eisens der zu untersuchenden Probe in den Zustand des Oxydulsalzes, und setzt zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung solange Chamäleon, bis sie einen röthlichen bleibenden Ton zeigt. Da 2 Molecüle Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff bedürfen, um 1 Mol. Eisenoxyd zu bilden, so zeigt 1 Atom oder 16 Gew. Th. Sauerstoff des Chamäleons 2 Atome oder 112 Gew. Th. Eisen an, oder 1 Grm. verbrauchtem Sauerstoff entsprechen 7 Grm. Eisen.

Wenn man metallisches Eisen titriren will, braucht man es nur in Salzsäure (oder besser Schwefelsäure) (86) zu lösen, da dann Eisenchlorür, resp. schwefelsaures Eisenoxydul, entsteht, wenn man aber Eisen in einem Eisenoxyde zu bestimmen hat, so reducirt man letzteres zu Oxydulsalz, indem man es in saurer Lösung einige Zeit mit metallischem Zink digerirt. Es ist dies eine sehr häufig zur Eisenbestimmung ausgeführte Methode.

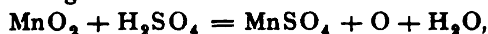
Den Gehalt der Chamäleonlösung bestimmt man meistens nicht durch Auflösen bestimmter Mengen des schwer ganz rein zu bekommenden trockenen Permanganates, sondern man wägt eine bestimmte Quantität reinen Eisens, einer reinen Oxydulverbindung, speciell schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniums, oder aber einer anderen Substanz ab, von welcher bekannt ist, wie viel Sauerstoff sie zur völligen Oxydation braucht; als solche Substanz wird meist Oxalsäure benutzt, von welcher 1 Molekül nach der Gleichung



$$C_2H_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$$

1 Atom Sauerstoff erfordert.

Diese Methode lässt sich aber auch noch weiter verwenden. Wenn bekannt ist, wie viel Ccentim. Chamäleonlösung zum Oxydiren der Lösung einer gewissen Quantität Eisen nöthig ist, so kann man oxydirende Stoffe irgend welcher Art bestimmen, wenn man sie vor dem Zufliessen des Chamäleons zu einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt bringt, und somit das Eisenoxydul der letzteren theilweise in Oxyd umwandelt; natürlich ist nachher weniger Chamäleon zur schliesslichen vollständigen Oxydation nöthig, und um so weniger, je mehr vorher das Eisenoxydul in Oxyd umgewandelt war. Folglich ist die Differenz zwischen der ursprünglich zur Oxydation des Eisenoxyduls nöthigen Menge Chamäleon und der nach Zusatz des oxydirenden Körpers noch nöthig gebliebenen das Maass für den durch den oxydirenden Körper hinzugebrachten Sauerstoff und für den sich oxydirenden zu bestimmenden Körper selbst. Dies Verfahren wird u. A. häufig zur Analyse des Braunsteins angewandt. Man löst 6—8 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium in Wasser, setzt Salzsäure und eine abgewogene Menge des zu prüfenden Braunsteins hinzu und löst letzteren durch Kochen auf. Nach dem Erkalten titrirt man mit Chamäleon bis zur Röthung, notirt die Cc. und zieht sie von der Zahl Cc ab, welche die angewandte Menge Eisen-Ammoniumsalz ohne Braunsteinzusatz erfordert hätte. Da das Manganhyperoxyd des Braunsteins zu Manganoxydulsalz wird, nach der Gleichung



$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O + H_2O,$$

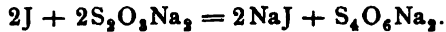
so entspricht 1 Atom Sauerstoff einem Molekül MnO_2.

Chamäleonlösung von bestimmtem Gehalt wird häufig zur Bestimmung der Reinheit des Trinkwassers angewandt, indem, wenn letzteres viel organische Bestandtheile enthält, diese viel Sauerstoff und folglich viel der Chamäleonlösung zur Oxydation verbrauchen. Ist also das Wasser im Stande, viel Chamäleon zu entfärben, so ist es meistens unrein.

Als Sauerstoff gebende Flüssigkeit kann man anstatt der Chamäleonlösung auch eine Lösung von rothem chromsaurem Kalium, $K_2Cr_2O_7$, von bestimmtem Gehalt anwenden. Diese Lösung bietet den Vortheil der leichten Herstellbarkeit, weil man sie einfach durch Lösen eines bestimmten Gewichtes des leicht völlig rein und trocken zu erhaltenden Chromates zu einem Liter herstellen kann, dagegen den Nachtheil, dass die Endreaction schwerer festzustellen ist, als beim Chamäleon, von dem einfach ein überschüssiger Tropfen sich durch Rothfärbung bemerklich macht.

δ) **Methoden, welche sich auf das Verhalten von Jod gegen unterschwefligsaures Natrium oder gegen arsenigsaures Natrium gründen.**

Wenn freies Jod mit unterschwefligsaurem Natrium zusammenkommt, wird auf je 1 Mol. des letzteren 1 Atom Jod, resp. Jodmetall in Jodwasserstoff verwandelt, wohl indem tetrathionsaures Natrium entsteht



$$2J + 2S_2O_3Na_2 = 2NaJ + S_4O_6Na_2.$$

Und analogerweise entsteht, wenn arsenige Säure in alkalischer Lösung mit Jod in Berührung kommt, neben Jodwasserstoff Arsensäure



$$As_2O_3 + 4J + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ.$$

Man wird also freies Jod mit den beiden genannten Flüssigkeiten, welche man von bestimmtem Gehalt hergestellt hat, titriren können, indem man die verbrauchten Cc. dieser Flüssigkeiten abliest. Als Indicator für das Ende der Reaction benutzt man verdünnten Stärkekleister, welcher bekanntlich mit freiem Jod, aber nicht mit Jodwasserstoff, tiefblaue Jodstärke giebt, man setzt diesen der jodhaltigen Flüssigkeit zu und tröpfelt so lange unterschwefligsaures Natrium, resp. arsenigsaures Natrium ein, bis die blaue Farbe eben verschwunden ist.

Umgekehrt kann man unterschwefligsaures Natrium und auch arsenige Säure mit einer Lösung von einer bekannten Menge Jod (meist $\frac{1}{10}$ Atom oder 12,7 Grm. im Liter nebst etwas die Lösung ermöglichendem Jodkalium) titriren, bis die zugesetzte Stärke durch eine Spur überschüssiges Jod dauernd blau gefärbt wird.

Wenn man das Jod einer Verbindung, z. B. des Jodkaliums, bestimmen will, muss man es zuvor in Freiheit setzen, indem man das Jodkalium mit einem oxydirenden Körper und zwar am besten einer Lösung von Eisenchlorid aus einer Retorte destillirt. Das freigewordene Jod fängt man in einer etwas Jodkalium und Wasser haltenden Vorlage auf, fügt dann Stärke hinzu und titrirt mit unterschwefligsaurem Natrium oder mit arsenigsaurem Natrium, bis die Jodstärke entfärbt ist, oder aber man giebt von den eben genannten Lösungen eine mehr als zur Entfärbung genügende Menge zu dem Destillat und bestimmt das Zuviel dieser Lösungen durch allmähliches Zutröpfeln von Zehntel-Normal-Jodlösung bis zur beginnenden Bläuung.

Diese jodometrischen Methoden kann man anwenden, um oxydirende Stoffe mannigfacher Art zu bestimmen; man bringt die abgewogenen Untersuchungsproben in saurer Lösung mit Jodkalium zusammen, oder destillirt sie mit Chlorwasserstoff und fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf, wobei sie eine dem vorhandenen oxydirenden Sauerstoff, dem freiwerdenden Chlor etc. äquivalente Menge Jod in Freiheit setzen, welche dann durch Titration bestimmt wird; auf diese Weise kann man z. B. Chlorwasser, Chlorkalk, Braunstein, Chromsäure titriren.

Auch reducirende Stoffe wie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure lassen sich mit Jodlösung titriren, indem man zu denselben so lange Jodlösung aus der Bürette fliessen lässt, bis die beigemengte Stärke mit etwas überschüssig gewordenem Jod blau bleibende Jodstärke gebildet hat.

Diese letzteren Reactionen sind schon vor langer Zeit in Gebrauch gewesen, so hat DUPASQUIER (113) die Jodlösung zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern angewandt. BUNSEN (98) hat 1853 diese Methode erweitert, die Anwendung wässriger schwefliger Säure in grosser Verdünnung eingeführt und gezeigt, dass man ausserordentlich genaue Resultate damit erreichen kann. BUNSEN

hat die schweflige Säure gegen Jodlösung gestellt, den Sauerstoff resp. das Chlor oxydirender Körper durch Destillation mit Jodkalium als Jod in Freiheit gesetzt und mit schwefliger Säure und Jodlösung letzteres bestimmt.

ε) Andere auf Oxydation und Reduction gegründete Titrirmethoden.

Hierher gehört die schon von GAY-LUSSAC eingeführte Chlorometrie, d. h. die Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk, mittelst einer Lösung von arseniger Säure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung von bestimmtem Gehalt (4.439 Grm. As^2O^3 im Liter) wird durch Indigolösung (als Indicator) blau gefärbt, in ein Standglas gegeben und zu derselben von einer Lösung von 10 Grm. des zu untersuchenden Chlorkalkes, welche sich in einer Bürette befindet, so lange hinzugegeben, bis sämmtliche arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist, und ein kleiner Ueberschuss des Chlorkalkes den Indigofarbstoft zerstört hat, bis also Entfärbung eingetreten ist. Je weniger der Chlorkalklösung hierzu nöthig ist, desto stärker ist der Chlorkalk.

Andere hierher gehörige Methoden sind die auf die Reaction von Zinnchlorür gegen chromsaures Kalium sich gründenden, ferner die Methode der Zuckerbestimmung mit alkalischer Kupferlösung (FEHLING'scher Lösung) (s. d. Artikel Kohlehydrate) u. s. w.

IV. Gas-Analyse (46—48).

Analyse gasförmiger Körper (incl. der sogen. organischen Gase).

Die Analyse von Gasen wird gegenüber der Analyse von flüssigen oder festen Körpern dadurch complicirt, dass man sie von der Atmosphäre isoliren muss und sie überhaupt nur in ganz von der Luft abgeschlossenen Gefässen bewahren und analysiren kann.

Will man die zu analysirenden Gase längere Zeit bewahren, so schmilzt man die sie enthaltenden Röhren oder Gefässe vor der Lampe zu, will man sie nur kurze Zeit bewahren oder zum Zweck der Analyse mit ihnen manipuliren, so bewirkt man den Abschluss von der Atmosphäre durch Wasser, besonders aber durch Quecksilber, in welches man die Mündungen der die Gase enthaltenden Flaschen oder Röhren nach dem Umdrehen der letzteren taucht.

α) Qualitative Analyse der Gase.

Diese ist einfach, wenn es sich nur um Gase nicht gemengter Natur handelt, man prüft, ob das Gas brennbar ist (CO, H, Kohlenwasserstoffe), ob es beim Brennen leuchtet, ob es ein glimmendes Hölzchen entflammt (Sauerstoff, Stickoxydul), ob es Geruch oder Farbe besitzt (Chlor, Stickstoffoxyde, Chlorwasserstoff), ob es von Kali absorbirt wird (Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff), ob es Kalkwasser trübt (Kohlensäure) etc.; schwierig dagegen, wenn es sich um Gemenge handelt, und in diesen Fällen ist man meist genöthigt, wenn man alle Bestandtheile des Gasgemenges kennen lernen will, die Analyse quantitativ auszuführen.

β) Quantitative Analyse der Gase.

Wenn die Natur der Gase bekannt oder durch qualitative Analyse ermittelt ist, kann man ihre Quantität bestimmen, und zwar besonders

1. indem man sie an andere feste oder flüssige Körper bindet und sammt den letzteren wägt,
2. indem man aus einem bestimmten Quantum eiues Gasgemenges das betr. Gas durch einen eingebrachten Körper, welcher sich damit verbinden kann, absorbiren lässt, und die Volumverminderung misst

3. indem man in Fällen, in welchen das betr. Gas nicht direkt absorbirbar ist, es wenn möglich in andere Verbindungen überführt, welche den Absorptionsmitteln zugänglich sind.

1. Man bestimmt nach der ersten Methode z. B. Kohlensäure und Wasserdampf in gemengten Gasen, indem man letztere durch Apparate mit Kalilauge resp. Chlorcalcium leitet; die Kalilauge absorbirt dann die Kohlensäure, das Chlorcalcium den Wasserdampf, und es giebt, wenn man die betr. Apparate vor dem Durchleiten des Gases und nachher wägt, die Differenz der beiden Wägungen die Menge des aufgenommenen Gases (s. Elementaranalyse).

2. Um die vorhandene Menge des absorbirbaren Gases durch Volumverminderung zu erfahren, muss man das Volum des Gasgemenges genau bestimmen, dann das Absorptionsmittel einführen und nach geschehener Absorption das restirende Gasquantum wieder genau messen.

Das Messen führt man in Glasröhren aus, deren oberes Ende geschlossen ist, deren unteres in Quecksilber taucht, und welche mit einer aufgeätzten Theilung in Cc. oder nur einer Millim.-Skala versehen sind; im letzteren Falle misst man vorher aus, welches Volum den Millim.-Strichen entspricht.

Beim Messen muss man berücksichtigen, dass die Gase je nach den äusseren Bedingungen der Temperatur sowie des Luftdrucks ihr Volum ändern, dass Wärme und geringerer Druck das Volum vergrössern und umgekehrt. Es müssen die Gase deshalb vor dem Messen auf gleiche Bedingungen gebracht werden, oder aber es muss durch Rechnung ermittelt werden, welches Volum das abgelesene Quantum bei den conventionellen Normalbedingungen einnehmen würde.

Als solche Normalbedingungen gelten die Temperatur von 0° und ein Barometerdruck von 760 Millim. oder bei einigen Autoren von 1000 Millim. Für unter solchen Bedingungen stehende trockene Gase sind die Gewichte der Maasseinheit (1 Cc.) bekannt, und somit kann man die gefundenen Cc. leicht auf Gewicht umrechnen und die Zusammensetzung der Substanz in Gewichts-Procenten ausdrücken.

Dies Umrechnen geschieht nach den bekannten Formeln, welche zugleich Rücksicht darauf nehmen, ob das betr. Gas trocken oder aber mit Wasserdampf zur Zeit der Wägung erfüllt gewesen ist

$$V = \frac{V'(H - h)}{760 \cdot (1 + 0\cdot00366 \cdot t)};$$

hierin ist

V das Volum bei 0° und 760 Millim. Druck,
V' das abgelesene Volum bei
$t°$ der Temperatur und
H dem beob. Barometerstande
h ist die Tension des Wasserdampfes bei $t°$
0·00366 der Ausdehnungscoefficient der Gase für 1°.C.

3. Wenn die Gase nicht durch Reagentien absorbirbar sind wie z. B. Wasserstoff (s. übrigens HEMPEL 108), oder wenn man Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff aus anderen Gründen nicht direkt absorbiren lassen will, so führt man die Gase in Verbindungen über, welche nachher absorbirt werden. Eins der gewöhnlichsten Mittel zu diesem Zweck ist das Verbinden der betr. Gase mit Sauerstoff, oder des Sauerstoffs mit Wasserstoff, hierbei bilden

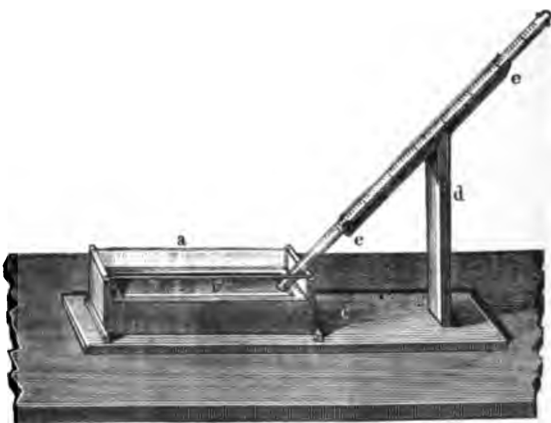
Wasserstoff und Sauerstoff Wasser, welches sich von selbst niederschlägt, Kohlenoxyd bildet Kohlensäure, welche durch Kali absorbirt werden kann, Kohlenwasserstoff bilden Kohlensäure und Wasser. Das Verbinden der betr. Gase mit Sauerstoff oder des Sauerstoffs mit Wasserstoff geschieht meist durch das Ueberspringen eines elektrischen Funkens innerhalb des betr. Gemenges, dieser bewirkt lebhafte Verbrennung unter Explosion.

Zu diesem Zwecke sind in die Röhren, welche das Gas enthalten, nahe dem verschlossenen Ende 2 Platindrähte luftdicht eingeschmolzen, welche die Wände durchdringen, sich aber nicht berühren, sondern in einer Entfernung von 1 Millim. gegenüberstehen. Verbindet man den einen der Drähte mit dem Belag einer Leidener Flasche, oder einem Pole eines Inductionsapparates und nähert dem andern Draht den Knopf der Leidener Flasche oder den zweiten Pol des Inductionsapparates, so springt der Funken im Innern des Rohres zwischen den gegenüberstehenden Enden der Platindrähte über und entzündet das Gasgemenge. Solche Apparate wurden zuerst zur Prüfung der atmosphärischen Luft auf Reinheit angewandt und deshalb Eudiometer (εὔδιος rein, heiter) genannt. Eine etwas modificirte Form dieses Apparates ist von RIBAN (87) angegeben worden.

Zum Erreichen genauer Resultate dient eine Reihe von Apparaten und Methoden, welche von hervorragenden Gelehrten herrühren.

BUNSEN's Verfahren liefert ausgezeichnete Resultate, wenn alle Einzelheiten und Vorsichtsmaassregeln gewissenhaft eingehalten werden. BUNSEN bedient sich einer Quecksilberwanne aus Holz mit in den Rand eingesetzten Glasscheiben, welche erlauben, die Höhe der Quecksilberoberfläche mittelst eines Fernrohres seitlich abzulesen.

Zum Abmessen der Gase dienen Röhren mit Millimeter-Eintheilung, und ähnliche Röhren dienen dazu, das Gasgemenge mit absorbirenden Körpern in Berührung zu bringen. Diese letzteren wendet BUNSEN womöglich in festem Zustande an, indem er das betr. Reagens, z. B. Kaliumhydroxyd (zur Absorption der Kohlensäure) schmilzt und in eine Kugelform, in welche ein hakenförmig gebogener Platindraht gestellt worden ist, giesst. Eine solche am Platindraht befestigte Kugel wird dann durch das Quecksilber hindurch in das abgesperrte Gas gebracht und nach beendeter Absorption wieder entfernt. Wenn die absorbirenden Substanzen Flüssigkeiten sind, z. B. alkalische Pyrogallol-Lösung für Sauerstoff, Schwefelsäure für Kohlenwasserstoffe, benutzt BUNSEN Kugeln aus porösem Material, welche mit der Flüssigkeit getränkt und dann in das Gasvolum eingeführt werden.



BUNSEN's Quecksilberwanne mit Eudiometer. (Ch. 28.)

In Betreff der einzelnen Manipulationen, der Hülfsapparate zu besonderen Zwecken etc., müssen wir auf die citirten Werke verweisen.

Gasanalysen nach BUNSEN (46) erfordern ziemlich viel Zeit, weil man nach jeder Operation vor Ablegung des Gasvolums so lange warten muss, bis man

sicher sein kann, dass die Temperatur des Gases dieselbe des daneben hängenden Thermometers ist.

Um diese Zeit abzukürzen, sind von Verschiedenen Apparate erdacht, bei welchen das zu messende Gas sich in einer von Wasser umgebenen Glasröhre befindet und natürlich sehr rasch die Temperatur des Wassers annimmt.

Kolbe taucht die Bunsen'schen Maassröhren vor dem Ablesen des Gases mittelst einer einfachen Transportvorichtung in Wasser, dessen Temperatur gemessen wird. Regnault (99) hat einen Apparat construirt, in welchem die Maassröhren stets von Wasser umgeben sind, und bei welchen das Manipuliren in sofern erleichtert ist, als mit der Maassröhre eine Röhre fest verbunden ist, in welcher man die Absorption gewisser Gasbestandtheile durch Kalilauge, Säuren etc. vorgehen lässt, und in welche durch einfaches Heben oder Senken der mit dem Apparat verbundenen Quecksilberwanne das Gas einzutreten gezwungen wird. Zur Ablesung bringt man das Gas stets auf dasselbe Volum durch Erhöhung oder Verminderung des Quecksilberdruckes und bestimmt den letzteren, um die Rechnung anszuführen.

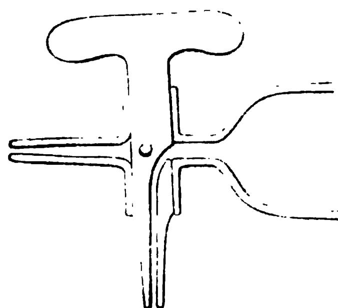
Etwas modificirt ist der Apparat von Frankland (100 s. a. 102).

Doyère (101) hat auf eine viereckige eiserne Quecksilberwanne von besonderer Form einen aus Glasplatten construirten Kasten, welcher in das Quecksilber taucht, befestigt, und denselben mit Wasser gefüllt, welches die Gasmaassröhren also umgiebt, und er stellt für das zu messende Gas stets die Bedingungen her, welche am Anfang der Arbeit vorhanden gewesen sind, indem er ein in einer besonderen Röhre, welche er Regulator nennt, gleichfalls unter dem Wasser abgesperrtes Luftvolum durch Zu- oder Abfluss von Wasser stets genau gleich gross hält.

Zum Zweck der Absorption saugt Doyère das Gas aus der Maassröhre in besondere pipettenartige (108) Gefässe (ursprünglich von Ettling herrührend), welche mit Quecksilber gefüllt sind und das betreffende Reagens in flüssiger oder fester Form enthalten; man schüttelt das Gas mit den Reagentien durch und bringt es in die Maassröhre zurück.

Die genannten Pipetten sind in etwas erweiterter und verbesserter Form vor Kurzem von Hempel (48, 108) als Hauptbestandtheil der Apparate zu einer von ihm erdachten vereinfachten Methode der Gasanalyse, welche besonders für die Technik passen soll, benutzt.

Eine andere Art der Gasanalyse, welche ebenfalls besonders für technische Analysen passen soll, ist von Cl. Winckler (47) angegeben. Der Autor führt die Analyse in U-förmigen Röhren aus, deren einer Schenkel oben geschlossen resp. mit Glashähnen und eingeschmolzenen Platindrähten zur Explosion versehen, deren anderer Schenkel oben offen ist. In dem oben geschlossenen Schenkel wird das Gas aufgesogen resp. wird es durch den Hahn hineingeleitet. Der Hahn (ein sogen. Schwanzhahn) muss sorgfältig hergerichtet und mit einer Bohrung versehen sein, welche einerseits in einer Verlängerung des Hahnkörpers, andererseits an der Seite desselben wie gewöhnlich mündet. Diese Einrichtung des Hahnes erlaubt, wenn man ein Gas durch die Hahnspitze einleitet, durch entsprechendes Drehen des Hahnes



(Ch. 29.) Doppelt durchgängiger Hahn mit Verlängerung.

die Höhlung des letzteren mit dem betr. Gase auszuspülen, somit von atmosphärischer Luft zu befreien, ehe man die zur Analyse bestimmte eigentliche Portion auffängt. Ueber die genauere Einrichtung der Bürette etc. lese man das Original nach.

V. Analyse organischer Körper.

1. Qualitative Analyse.

a) Zur Prüfung darauf, ob überhaupt ein organischer Körper vorliegt, benutzt man zuerst das Verhalten beim Erhitzen, indem sehr viele Körper organischen Ursprungs sich dabei zersetzen, sich schwärzen und verkohlen, und dann mit oder ohne Flamme verbrennen.

Da manche organische Stoffe keine Verkohlung zeigen und sich unzersetzt verflüchtigen, mischt und überschüttet man die Probe mit Kupferoxyd und erhitzt in einer mit Kork und gebogenem Rohr versehenen Glasröhre erst das Kupferoxyd und dann das Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd. Hierbei oxydirt der Sauerstoff des Kupferoxydes das nie fehlende Grundelement der organischen Stoffe, den Kohlenstoff, und bildet Kohlensäure, diese wird erkannt, wenn man die entweichenden Gase in Kalkwasser leitet, indem sich dann kohlensaures Calcium als weisse Trübung abscheidet.

b) Zur Prüfung auf andere Elemente in organischen Stoffen gilt als erste Regel, dass die zu analysirende organische Substanz, sei es durch Hitze, sei es durch starke Säuren, besonders Salpetersäure zerstört sein muss, wenn die darin enthaltenen Elemente mit den Reactionen auftreten sollen, welche aus der unorganischen Analyse bekannt sind, indem sonst die empfindlichsten und charakteristischsten Reactionen ausbleiben können. So lässt sich z. B. das Chlor im Chloroform nicht vor der Zerstörung des letzteren als Chlorsilber mit salpetersaurem Silber fällen.

c) Zur qualitativen Prüfung auf Stickstoff erhitzt man die Probe mit einem Stückchen Natrium (79) in einem Probirrohr, löst die Schmelze in Wasser, und prüft durch Zusatz von Eisenoxydul-Oxydsalz und Salzsäure, ob ein Niederschlag von Berlinerblau entsteht, denn der Stickstoff organischer Verbindungen geht beim Schmelzen mit Alkalimetallen in Cyan über, löst sich als Cyanmetall auf und giebt die Reactionen der Blausäure.

d) Die Prüfung auf einzelne organische Verbindungen (s. 34, 35) beruht natürlich auf Hervorrufung einiger für diese Stoffe charakteristischer Reactionen, welche man am betr. Orte aufsuchen möge.

Man strebt möglichst darnach, die Stoffe aus der Probe, sei es durch Fällung, sei es durch Destillation, sei es durch Extrahiren mit Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther, Chloroform etc. möglichst zu isoliren und im Zustande der Reinheit zu erhalten, um Beimengungen, welche die Reactionen der reinen Stoffe stören oder verhindern können, möglichst zu beseitigen.

Wenn dieses Isoliren und Reinigen der gesuchten Stoffe auch in einzelnen Fällen leicht bewerkstelligt wird, so ist es in anderen Fällen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft und dies besonders in den Fällen der pflanzenchemischen (35, 36), zoochemischen (37—42) und der gerichtlichen Analyse (49—52).

2. Quantitative Analyse organischer Stoffe.

a) Quantitative Bestimmung der darin enthaltenen Elemente. Elementar-Analyse.

α) **Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung. Elementar-Analyse im engern Sinne.**

Das charakteristische Element der organischen Verbindungen, der Kohlenstoff, wird stets zugleich mit dem Wasserstoff bestimmt und zwar in Ver-

bindung mit Sauerstoff als Kohlensäure (Kohlendioxyd) resp. Wasser, aus deren Gewicht man auf die anwesende Quantität der beiden Elemente schliesst.

Die Oxydation kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden, meist wird sie auf trocknem Wege durch Verbrennung mittelst freien oder mittelst in leicht reducirbaren Stoffen gebundenen Sauerstoffs ausgeführt, indem man die Substanz mit einem grossen Ueberschuss des Oxydationsmittels mengt und in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt, während die Röhre mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen das Rohr der Absorptionsapparate für Wasser resp. Kohlensäure passirt.

Bei dieser Operation muss man vermeiden, dass Substanz, ohne zu den genannten Oxydationsprodukten verbrannt zu sein, aus dem Verbrennungsrohre entweicht, und bewirken, dass jedes Theilchen der Verbrennungsprodukte in die Absorptionsapparate gelangt, ferner verhüten, dass von aussen irgend etwas, was Kohlensäure oder Wasser enthalten oder liefern kann (Staub, Feuchtigkeit), in die Materialien des Rohres geräth.

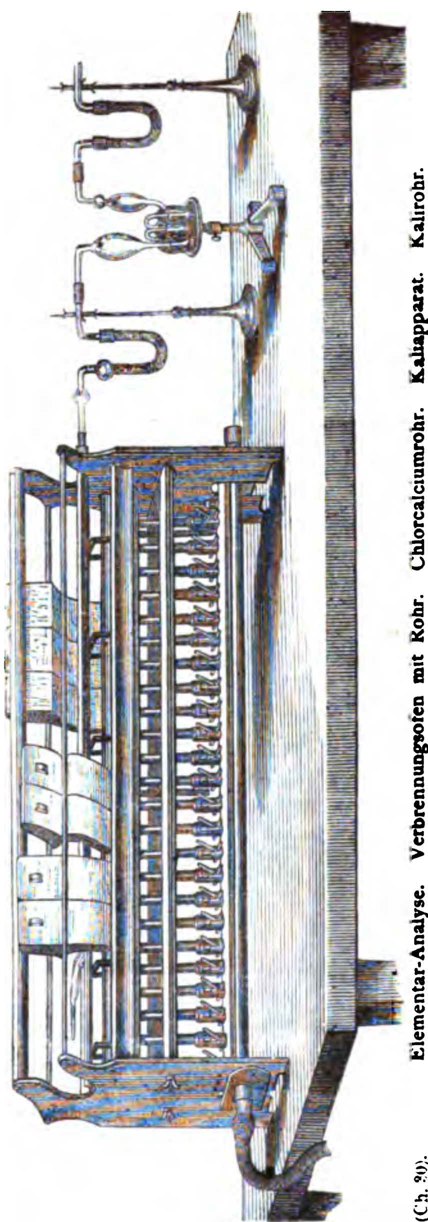
Um die Verbrennung zu bewirken, hatte LAVOISIER sich des Sauerstoffs, hatten GAY-LUSSAC und THÉNARD (114) sich des chlorsauren Kaliums bedient und so die Zusammensetzung einiger organischer Körper ermittelt. Die Anwendung des Kupferoxyds zur Verbrennung verdanken wir GAY-LUSSAC (SCHWEIGER's Journal XVI, pag. 16) und DÖBEREINER (SCHWEIGER's Journal XVIII, pag. 379). BERZELIUS benutzte zur Verbrennung horizontal liegende Röhren, die er allmählich erhitzte und bestimmte das Wasser durch Absorption in Chlorcalciumröhren. (Annals of philos IV, pag. 330 u. 401.) LIEBIG (33) hat jedoch erst das Verfahren zu einer allen zugänglichen Methode umgestaltet, indem er namentlich den nach ihm genannten Kugelapparat mit Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure einführte.

Mit Uebergehung verschiedener Vorschläge und Modificationen (80, 85, 88, s. a. KOPFER, Ber. d. d. ch. Ges. 9, pag. 1377) mögen die Apparate und Ausführung einer Kohlenstoff-Wasserbestimmung, wie sie heutigen Tages in Gebrauch ist, kurz beschrieben werden.

Man benutzt ein am hinteren Theile zu einer Spitze oder zu einem längeren horizontal gerichteten Schnabel ausgezogenes Rohr aus schwer schmelzbarem böhmischem Kaliglas von 40—60 Centim. Länge und Kupferoxyd, welches gekörnt, d. h. durch Erhitzen bis zum Sintern und Zerstossen in senfkorngrosse Partikeln zertheilt ist. Sehr brauchbares Kupferoxyd wird auch durch Rösten von Kupferdrahtspähnen an der Luft hergestellt. Vor dem Gebrauch wird das Kupferoxyd mit Salpetersäure befeuchtet einige Zeit stark geglüht, um etwa vorhandenes Wasser zu entfernen oder auch organische Theilchen zu verbrennen, und darauf lässt man es in verschlossenen Gefässen oder über Schwefelsäure erkalten.

Man bringt in das Rohr zuerst etwas Asbest, um das Hineinfallen des Kupferoxydes in den Schnabel zu hindern, füllt 5—7 Centim. des Rohres mit gekörntem Kupferoxyd, bringt darauf 0,2—0,5 Grm. der Substanz zuweilen mit Kupferoxydpulver gemengt und füllt dann das Rohr bis fast zum Rande mit gekörntem Kupferoxyde an. Man bringt zum Abschluss etwas Asbest darauf und schliesst das Rohr mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, welcher das Eintrittsrohr eines meist U-förmig gebogenen Rohres mit in senfkorngrosse Partikel zertheiltem Chlorcalcium aufnimmt. Das Chlorcalciumrohr ist durch einen Kautschukschlauch mit einem LIEBIG'schen (oder GEISSLER'schen, s. Fig. 30) Kugelapparat verbunden, in welchem sich concentrirte Kalilauge (aus 100 Theilen Aetzkalistangen und 250 Theilen Wasser gemischt) befindet, und an diesen Apparat schliesst sich auf gleiche Weise ein mit Stückchen Kaliumhydroxyd gefülltes U-förmiges Rohr.

Das Verbrennungsrohr befindet sich in einem Verbrennungsofen und wird (ursprünglich mit Holzkohlen) jetzt mit Gas erhitzt. Von BARO, HOFMANN, ERLENMEYER (110), GLASER sind Verbrennungsöfen construirt, welche alle ihren Zweck erfüllen, die ERLENMEYER'sche Modification scheint die verbreitetste zu sein.


Elementar-Analyse. Verbrennungsofen mit Rohr. Chlorcalciumrohr. Kaliapparat. Kalirohr. (Ch. 30).

Man legt die Verbrennungsröhre auf die mit etwas Magnesia bestreute Rinne des Ofens und erhitzt zuerst die Theile des Rohres, in welchen keine organische Substanz sich befindet, und darauf allmählich die organische Substanz. Die entweichenden Gase gehen langsam in die Apparate, das Wasser bleibt im Chlorcalciumrohr, und die Kohlensäure im Kaliapparate. Wenn kein Gas mehr entweicht, verbindet man den Schnabel des Rohres durch einen übergeschobenen Kautschukschlauch mit einem Apparate, welcher reinen und trocknen Sauerstoff liefert, bricht den Schnabel im Innern des Kautschukschlauches entzwei und leitet so lange Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr bis jedes etwa unverbrannt zurückgebliebene Kohlentheilchen oxydirt und auch das entstandene rothe Kupfer unter Erglühen wieder zu schwarzem Kupferoxyd geworden ist.

Die Absorptionsapparate sind vor und nach der Verbrennung gewogen worden, und die Differenz zeigt die absorbirte Menge Kohlensäure resp. Wasser an, erstere mit $\frac{3}{11}$ (44 : 12) multiplicirt liefert den Kohlenstoff, letzteres mit $\frac{1}{9}$ (18 : 2) multiplicirt den Wasserstoff der verbrannten Substanz und nach einfacher Rechnung den Procentgehalt an diesen Elementen. Die angegebene Art zu operiren ist die meist gebräuchliche, sie wird jedoch mehrfach im einzelnen modificirt. So ziehen einige Chemiker vor, während der ganzen Verbrennung



Element.-Anal. Gerade Absorptionsröhren. LIEBIG'scher Kaliapparat. (Ch. 31.)

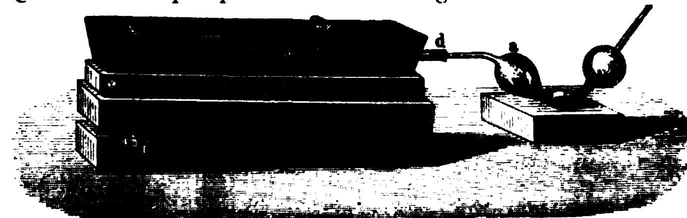
einen langsamen Luft- oder Sauerstoffstrom durch den ganzen Apparat zu leiten, andere lassen während der ganzen Verbrennung einen Aspirator die Gase in die Apparate saugen. Zur Verbrennung von Substanzen, welche ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff enthalten, muss man eine Schicht metallisches Kupfer im vorderen Theile des Rohres einschalten, bei der Verbrennung von Substanzen, welche Alkalien oder alkalische Erden enthalten, muss man das Kupferoxyd durch chromsaures Blei gemengt mit chromsaurem Kalium ersetzen, weil sonst Kohlensäure an jene Stoffe gebunden im Rohre zurückbleibt u. s. w. Wir müssen in Betreff des genaueren auf die grösseren Lehr- oder Handbücher der organischen Chemie verweisen.

β) Die Bestimmung des Stickstoffes organischer Substanzen kann ebenfalls durch Verbrennung mit Kupferoxyd nach einem nach DUMAS (81) benannten Verfahren ausgeführt werden, denn, wenn man die stickstoffhaltige Substanz mit Kupferoxyd und einer in das Rohr eingeschalteten Schicht Kupfer erhitzt, entweicht der Stickstoff als Element und kann aufgefangen werden; wenn man dann Kohlensäure und Wasser beseitigt, zugleich dafür sorgt, dass keine ursprünglich im Apparate befindliche Luft in das erhaltene Quantum Stickstoff geräth, und ebenfalls dafür Sorge trägt, dass von dem erhaltenen Stickstoff nichts im Rohr zurückbleibt, so braucht man nur die Quantität des freigewordenen Stickstoffes zu messen, um den Procentgehalt der betr. Substanz an Stickstoff zu erfahren.

Man bewirkt dies, indem man vor der Verbrennung das Rohr mit Kohlensäure erfüllt, welche die Luft verjagt, dann den entwickelten Stickstoff in einer mit Quecksilber gefüllten Röhre, welche zur Bindung der Kohlensäure Kalilauge enthält, und in einer pneumatischen Quecksilberwanne sich befindet, auffängt und nach beendeter Verbrennung die Reste Stickstoff, welche sich im Verbrennungsrohr befinden, ebenfalls durch Kohlensäure in die Absorptionsröhre treibt. Das Verjagen der anfänglich vorhandenen Luft und das Austreiben der Reste der Verbrennungsgase durch Kohlensäure wird meist auf die Weise bewirkt, dass ein leicht in der Wärme Kohlensäure abgebender Körper in dem hintersten Theile der Verbrennungsröhre mit eingeschlossen und sowohl vor dem Erhitzen der eigentlichen Substanz als auch nachher einige Zeit erhitzt wird; von solchen Substanzen sind doppelt kohlensaures Natrium, kohlensaures Mangan und besonders Magnesit in Gebrauch. Zur Entfernung der so entwickelten und mit in das Absorptionsrohr gelangten Kohlensäure dient die Kalilauge in dem Rohre.

Das erhaltene Stickstoffquantum wird nach den bei der Gas-Analyse erläuterten Principien auf 0° und 760 Millim. Druck reducirt, um das entsprechende Gewicht ermitteln zu lassen.

Statt der etwas umständlichen Anwendung der Quecksilberwanne benutzt man vielfach Apparate, welche die Anwendung des Quecksilbers theils umgehen, theils auf ein Minimum beschränken (102, 103), ferner kommt wohl auch eine Quecksilberluftpumpe zur Ueberführung des Stickstoffes in das Absorptionsrohr in Anwendung.



(Ch. 82.) Stickstoffbestimmung nach VARRENTRAPP und WILL.

In einzelnen Fällen, so zur Bestimmung des Harnstoffes und des Ammoniaks benutzt man zuweilen statt der Verbrennung ein

Verfahren, welches sich auf Freimachung des Stickstoffes durch eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium gründet und eines Azotometer (104) genannten Apparates.

Vielfach wird jedoch ein anderes nach VARRENTRAPP und WILL benanntes Verfahren (82) angewandt (s. Fig. 32 auf voriger Seite), welches sich auf Ueberführung des Stickstoffes in Ammoniak und Bestimmen des letzteren gründet. Man glüht mit Natronkalk, d. h. einem eingetrockneten Gemenge von Natronlauge und Aetzkalk, in einer Verbrennungsröhre, und leitet die entwickelten Gase, welche das entstandene Ammoniak enthalten, in einen eigenthümlich gestalteten Kugelapparat mit verdünnter Säure, welche das Ammoniak zurückhält, und jene passiren lässt. Nach beendeter Verbrennung bestimmt man das Ammoniak der Säure nach bekannten Principien entweder als Platinsalmiak oder durch Titrirung der durch das Ammoniak bewirkten Verminderung der freien Säure (s. pag. 589).

Diese Art der Bestimmung des Stickstoffes ist bequemer als die DUMAS'sche und ebenso genau, doch ist sie nicht bei allen Substanzen anwendbar, und besonders Körper, welche Salpetersäure oder die Nitrogruppe (NO^2) enthalten, werden im Allgemeinen nicht auf diese Weise analysirt, obgleich mit gewissen Modificationen auch bei diesen Stoffen die Methode zuweilen zulässig ist (106, s. a. RUFFLE, Ber. d. d. ch. Ges. 14, pag. 1119).

γ) Die Bestimmung anderer Elemente wird, wie oben gesagt, nach Zerstörung der organischen Structur der betr. Körper ausgeführt. Dies Zerstören geschieht entweder durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium, wodurch Schwefel in Schwefelsäure, Phosphor in Orthophosphorsäure umgewandelt wird, durch Glühen mit Kalk, wodurch die Halogene resp. in Chlor-Brom-Jodcalcium übergeführt werden, oder durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre (78), wodurch die organische Substanz ebenfalls zerstört wird, diese letztere Methode wird am häufigsten zur Bestimmung von Chlor, Brom, Jod in organischen Verbindungen angewandt, und zwar giebt man zugleich salpetersaures Silber in das Rohr und bindet somit die Halogene sofort an Silber, worauf man das Chlor- resp. Brom- und Jodsilber abfiltrirt.

δ) Zur Bestimmung von nicht flüchtigen Elementen in organischen Stoffen verbrennt man die letzteren und unterwirft die Asche der quantitativen Analyse.

ε) Einen Gehalt an Sauerstoff findet man in der organischen Analyse meist aus dem Verluste, d. h. man bestimmt alles andere und nimmt den an der angewandten Substanz fehlenden Rest als Sauerstoff an. Es sind übrigens auch Methoden zur direkten Bestimmung des Sauerstoffes bekannt (83, 84, 85).

b) Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen (s. a. 36—42, 34, 35).

Um die anwesende Menge dieser oder jener organischen Verbindung festzustellen, benutzt man nach den bei der Analyse unorganischer Körper besprochenen Regeln die Eigenschaften der betr. Verbindungen, welche sich am besten dazu eignen, sie von anderen Stoffen, welche etwa gegenwärtig sind, zu trennen, oder die gesuchte Verbindung in wägbare Form überzuführen, und benutzt hierzu alle Eigenschaften, welche irgendwie hierbei Vortheil bieten können.

Man benutzt hierzu also die Unlöslichkeit mancher Körper, sei es für sich, sei es in Verbindung mit einem hinzugebrachten Reagens, indem man einen Niederschlag, den man abfiltrirt und wägt, hervorruft.

Man bestimmt einige Stoffe, besonders Säuren, durch Titriren.

Man trennt manche flüchtige Stoffe von nicht flüchtigen durch Destillation, und flüchtige Stoffe von anderen flüchtigen durch fractionirte Destillation.

Man isolirt in Aether, Petroleumäther, Benzin, Chloroform lösliche Stoffe von anderen, welche in diesen Flüssigkeiten unlöslich sind, indem man die betr. Substanz oder die vorliegende wässerige Lösung mit diesen Flüssigkeiten digerirt oder schüttelt, oder in besonderen Apparaten extrahirt, und darauf den Aether etc., welcher sich des darin löslichen Stoffes jetzt bemächtigt hat, von dem darin unlöslichen Rest der Substanz trennt; als Beispiel wären Alkaloïd- und Fettbestimmungen zu nennen.

Die Quantität von in Wasser aufgelösten Körpern bestimmt man zuweilen durch die Differenz des specifischen Gewichtes dieser Lösungen gegenüber demjenigen des Wassers, so besitzen Lösungen von Alkohol in Wasser ein um so niedrigeres specifisches Gewicht, je concentrirter sie sind, und Lösungen von Zucker in Wasser umgekehrt ein mit der Concentration steigendes spec. Gew. Es sind besondere resp. Alkoholometer und Saccharometer genannte Aräometer zu diesem Zwecke construirt worden.

Man kann das Verhalten verschiedener Stoffe zum Lichte zur Analyse benutzen, indem man den Brechungscoëfficienten gegen durchgehendes Licht bestimmt; ebenso die Modificationen, welche das Spectrum des Lichtes erleidet, wenn ein aufgelöster organischer Stoff vorher in den Weg des Lichtes eingeschaltet war, ferner aber besonders, indem man bestimmt, ob und um wie viel die Ebene des polarisirten Lichtes durch eingeschaltete organische Körper gedreht wird. Letztere Bestimmungen (Bestimmungen der Drehung des Lichtes im Circularpolarisationsapparate) werden vielfach in der Analyse von Zuckerprodukten benutzt (68).

Endlich kann auch hier die »colorimetrische Methode« (111), z. B. zur Untersuchung von Farbstoffen benutzt werden.

c) Die gerichtliche Analyse (49—52)

hat den Zweck, schädliche Substanzen unorganischer und organischer Natur aus den Gemischen, wie sie das Leben liefert, aus Nahrungsmitteln, Speiseresten, erbrochenen Massen, Leichentheilen etc. zu isoliren und durch ihre Reactionen nachzuweisen. Handelt es sich um unorganische Substanzen, so muss man vor deren Bestimmung meist durch Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium die organischen Theile zerstören, handelt es sich um organische Gifte, so muss man diese auf die oben angedeutete Weise, d. h. durch Behandeln und Schütteln der ganzen Masse mit Alkohol, Aether und den genannten Lösungsmitteln isoliren, und dann durch die bekannten Reactionen der reinen Stoffe die Identität des erhaltenen Stoffes mit diesem oder jenem Gifte nachweisen. Das Mikroskop dient u. a. zur Entdeckung von Blutspuren, indem man den Fleck, in dem man Blut vermuthet, mit Essigsäure und einer Spur Kochsalz erwärmt und die auf einem Objektträger abgedampfte Flüssigkeit auf Hämin oder »TEICHMANN'sche Krystalle« untersucht.

d) Die pflanzenchemische Analyse (35, 36)

beschäftigt sich mit Ermittelung der in den Pflanzen im Allgemeinen oder in einzelnen Fällen vorhandenen Stoffe und benutzt zwar im Allgemeinen die eben berührten Reinigungsmethoden der gerichtlichen Analyse, aber auch einige in der letzteren selten angewandte Mittel, z. B. die Fällung mit basisch essigsaurem Blei oder Bleiessig. Der Bleiessig fällt nämlich eine grosse Anzahl von

amorphen nicht krystallisirenden Stoffen, wie Eiweiss- und Leimkörper, so dass andere Substanzen, wie z. B. die meisten Kohlenhydrate, in der von dem Bleiessigniederschlage abfiltrirten Lösung nach der Entfernung des überschüssig zugesetzten Bleies leicht nachgewiesen werden können.

In mit Bleiessig gefälltem Rübensaft kann man z. B. mit grosser Leichtigkeit den in Lösung befindlichen Rohrzucker (meist durch Ermittelung der Grösse der Circularpolarisation) bestimmen (68).

e) Zoochemische Analyse (37—42).

Ebenso grosse, wenn nicht noch grössere Schwierigkeiten, wie bei Untersuchung von Pflanzenstoffen stellen sich bei Prüfung von Stoffen animalischer Herkunft ein. Die Isolirung der einzelnen Stoffe ist häufig sehr schwer zu bewirken, und besonders die eine so grosse Rolle spielenden Eiweissstoffe wirken sehr hinderlich, indem sie erstens die Isolirung der krystallisirbaren einfacheren Stoffe erschweren, zweitens aber, indem die Untersuchung ihrer eigenen Natur und die Isolirung als rein anzusprechender Substanzen aus dem amorphen Gemenge derselben meist recht schwer ist.

Von den Zweigen der zoochemischen Analyse sind die Analyse des Harns (39) und der Milch (53—64) besonders ausgebildet.

f) Technische und agriculturchemische Analyse.

Ausser den beschriebenen oder angedeuteten Methoden ist noch eine grosse Reihe anderer in Gebrauch, welche bestimmten Zwecken angepasst sind, welche aber im Ganzen auf die in obigen dargelegten Principien sich gründen.

Zur Untersuchung der Mineralwässer, der Hüttenproducte, der in den Fabriken entstehenden Verbrennungs- oder Rauchgase, der Düngemittel und anderen landwirthschaftlich wichtigen Stoffe (69—72), überhaupt der im technischen Betriebe vorkommenden Gegenstände sind zahlreiche Methoden bekannt und z. Th. durch Uebereinkunft festgestellt worden (65—67).

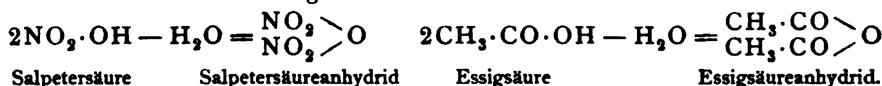
g) Nahrungsmittel-Analyse.

In neuester Zeit ist zur Untersuchung von Lebensmitteln, Genuss- und Gebrauchsgegenständen, wie Milch, Fleisch, Thee, Kaffee, Wein, Bier, Gewürzen, Tapeten, Petroleum etc. auf Beschaffenheit resp. Verfälschung eine grosse Reihe von theils auf chemische, theils auf physikalische Principien gegründeten Methoden (53—64) erdacht und eingeführt worden, welche z. T. mit der nöthigen Genauigkeit auch den Vorzug der schnellen Ausführbarkeit vereinigen, und kaum ein Tag geht ohne derartige neue Vorschläge vorüber. Die Methoden, welche zu dem genannten Zwecke erdacht sind, beruhen natürlich auf genauer Kenntniss der Eigenschaften sowohl der untersuchten Substanz als auch der als Verfälschung und Verunreinigung hinzugebrachten Stoffe, und die verschiedenartigsten physikalischen wie chemischen Hülfsmittel kommen in Benutzung, u. a. leistet das Mikroskop zur Erkennung von Beimengungen häufig gute Dienste. B. TOLLENS.

Anhydride.*) Als Anhydride oder Anhydridverbindungen bezeichnet man häufig, der wörtlichen Bedeutung entsprechend, ganz allgemein alle Körper, welche aus Sauerstoffverbindungen (gewöhnlich nur Hydroxylverbindungen) durch Austritt von Wasser gebildet werden, und welche umgekehrt durch Aufnahme

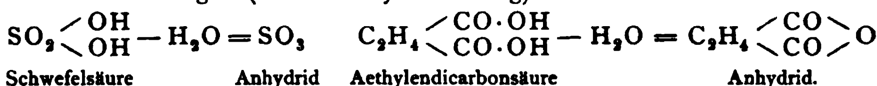
*) 1) GAL., Compt. rend. 56, pag. 360 und BERTHELOT, Mechanique chim. T. II., pag. 704. 2) ANSCHÜTZ, Ber. 10, pag. 1881. 3) MARKOWNIKOFF, Ber. 13, pag. 1844. 4) HENRY, Ber. 7, pag. 754. 5) FITTIG, Ann. 208, pag. 111.

der Elemente des Wassers wieder in letztere übergeführt werden können. So bezeichnet man die Aether (wie $(C_2H_5)_2O$ Aethyläther) als Anhydride der einwerthigen Alkohole, die Alkylenoxyde (wie Aethylenoxyd) als Anhydride der zweiwerthigen Glycole, die Aldehyde R·CHO als Anhydride der meist nur hypotetischen Dihydroxylverbindungen $R \cdot CH(OH)_2$ etc., — ähnlich wie auch die Metalloxyde (Kaliumoxyd K_2O, Calciumoxyd CaO) als Anhydride ihrer Hydrate (KOH, $Ca(OH)_2$) aufgefasst werden können. Gewöhnlich aber reservirt man den Namen Anhydrid für die Anhydroderivate der Säuren und können dann die Anhydride als Oxyde der Säureradicale definirt werden. In den Anhydriden der einbasischen Säuren bindet das Sauerstoffatom zwei einwerthige Säureradicale und gehören daher zu ihrer Bildung 2 Moleküle der Säure:



Salpetersäure Salpetersäureanhydrid Essigsäure Essigsäureanhydrid.

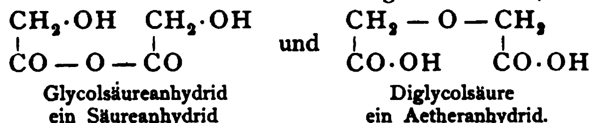
Dagegen kann bei den zweibasischen Säuren die Anhydridbildung innerhalb eines Moleküles erfolgen (innere Anhydridbildung):



Schwefelsäure Anhydrid Aethylendicarbonsäure Anhydrid.

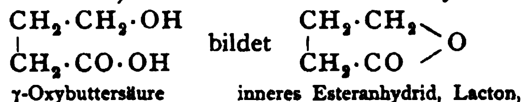
Treten bei einer theilweisen Anhydridbildung zwei oder mehrere Moleküle zusammen, so entstehen die sogen. Polysäuren, wie Dischwefelsäure, Diphosphorsäure (s. d.); solche Polysäuren sind von den mehrbasischen Carbonsäuren noch nicht dargestellt worden.

Complicirter gestaltet sich die Anhydridbildung bei den organischen Alkoholsäuren oder Hydroxylsäuren, welche neben der Carboxylgruppe noch Hydroxyle enthalten, und man unterscheidet bei denselben drei Arten von Anhydriden: die wahren Säureanhydride, die Aetheranhydride und die Esteranhydride. Die ersteren entsprechen ganz den Anhydriden der einbasischen Säuren und enthalten zwei durch Sauerstoff verkettete Carbonylgruppen CO. Die Aetheranhydride, in denen die Anhydridbildung zwischen den Alkohol-hydroxylen stattfindet, sind nur in weiterem Sinne als Anhydride zu bezeichnen; sie sind den Alkoholäthern analog constituirt und werden besser als Anhydridsäuren bezeichnet. So deriviren von der Glycolsäure $CH_2(OH) \cdot CO \cdot OH$, durch Zusammentritt von 2 Molekülen unter Abscheidung von Wasser, die Körper

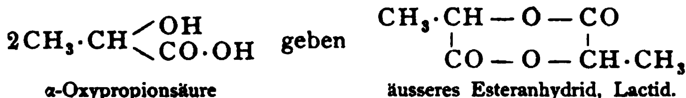


Glycolsäureanhydrid ein Säureanhydrid — Diglycolsäure ein Aetheranhydrid.

Bei einer dritten Art von Anhydriden der Hydroxysäuren — den Esteranhydriden — findet die Anhydridbildung zwischen der Carboxylgruppe und dem Alkoholhydroxyle statt, in derselben Weise wie die Ester aus Säure und Alkohol entstehen. Hierbei kann die Wasserabspaltung aus nur einem Molekül erfolgen, ein Fall, der nur bei einer bestimmten Structur der Hydroxysäuren möglich zu sein scheint (s. unten), — oder es treten zwei Moleküle unter doppelter Anhydridbildung zusammen. So entsteht aus der γ-Oxybuttersäure ein inneres, aus der α-Oxypropionsäure (Milchsäure) aber ein äusseres Esteranhydrid.



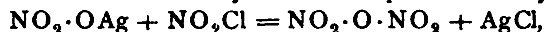
γ-Oxybuttersäure inneres Esteranhydrid, Lacton,



$$2CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO \cdot OH \end{matrix} \quad \text{geben} \quad \begin{matrix} CH_3 \cdot CH - O - CO \\ | \qquad\qquad | \\ CO - O - CH \cdot CH_3 \end{matrix}$$

α-Oxypropionsäure — äusseres Esteranhydrid, Lactid.

Die Anhydride der **einbasischen** Säuren können nur ausnahmsweise durch direkte Entziehung von Wasser aus den Säuren erhalten werden, indem man letztere mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt; so entsteht aus der Salpetersäure Salpetersäureanhydrid N_2O_5, während bei den organischen Säuren nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten wird. Eine allgemeine Bildungsmethode derselben besteht in der Einwirkung der Chloride der Säureradikale auf die Salze der Säuren. So entsteht aus Silbernitrat und Nitrylchlorid: Salpetersäureanhydrid:



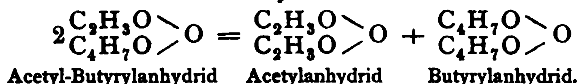
$$NO_2 \cdot OAg + NO_2Cl = NO_2 \cdot O \cdot NO_2 + AgCl,$$

aus Natriumacetat und Acetylchlorid Essigsäureanhydrid



$$C_2H_3O \cdot ONa + C_2H_3OCl = (C_2H_3O)_2O + NaCl.$$

Wendet man hierbei das Salz und das Chlorid zweier verschiedenen Säuren an, so entstehen **gemischte** Anhydride, wie Acetyl-butyrylanhydrid $C_2H_3O \cdot O \cdot C_4H_7O$, welche nicht (wie die einfachen Anhydride) unzersetzt destillirbar sind, sondern hierbei in die einfachen Anhydride zerfallen:

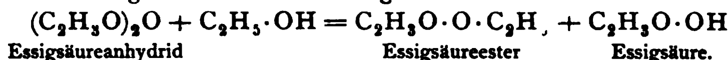


$$2\begin{matrix} C_2H_3O \diagdown \\ C_4H_7O \diagup \end{matrix} O = \begin{matrix} C_2H_3O \diagdown \\ C_2H_3O \diagup \end{matrix} O + \begin{matrix} C_4H_7O \diagdown \\ C_4H_7O \diagup \end{matrix} O$$

Acetyl-Butyrylanhydrid — Acetylanhydrid — Butyrylanhydrid.

Ferner können die einfachen Anhydride aus den Salzen der Säuren auch durch Einwirkung von Phosphorchloriden gewonnen werden; es entstehen hierbei zuerst Säurechloride, welche mit dem überschüssigen Salz die Anhydride bilden. Auch durch Einwirkung von Metalloxyden, wie Baryumoxyd und Bleioxyd, auf Säurechloride können, analog der Bildung der Aether aus dem Alkylhaloiden, Säureanhydride gewonnen werden (1).

Die Säureanhydride reagiren, wenn sie völlig wasserfrei sind, in ätherischer Lösung neutral, repräsentiren daher nicht, wie von der früheren dualistischen Radicaltheorie angenommnn wurde, die wahren Säuren. Erst durch Wasser werden sie in die Säuren der sie componirenden Radicale zerlegt, und zwar um so energischer, je leichter die entstehenden Säuren in Wasser löslich sind. Mit den Alkoholen reagiren sie unter Bildung von Estern und Säuren:



$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5 \cdot OH = C_2H_3O \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_3O \cdot OH$$

Essigsäureanhydrid — Essigsäureester — Essigsäure.

Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff (wie auch HBr u. HJ) werden sie in Säurechloride und Säuren gespalten:



$$(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3OCl + C_2H_3O \cdot OH.$$

Da die Wärmetönung dieser Reaktion positiv ist, so kann dieselbe in umgekehrter Richtung nur sehr unvollständig vor sich gehen und eignet sich daher die Einwirkung von Säurechloriden auf Fettsäuren nicht zur Darstellung von Anhydriden. Durch Einwirkung von Chlor auf die Anhydride entstehen neben Säurechloriden gechlorte Säuren: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3OCl + C_2H_2ClO \cdot OH$.

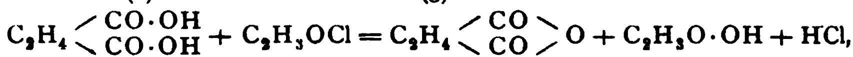
Die Anhydride der **zweibasischen** Säuren (s. oben) können direkt aus den letzteren beim Erhitzen entstehen; einige zweibasische Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Chromsäure, spalten schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab und sind nur als Anhydride bekannt. Leichter als durch Erhitzen bewirkt man die Wasserspaltung bei den Dicarbonsäuren mittelst Phosphorchlorid:



$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot OH\\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix} + PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + PCl_3O + 2HCl$$

Bernsteinsäure **Bernsteinsäureanhydrid.**

In ähnlicher Weise verläuft die Einwirkung von Acetylchlorid auf die freien Dicarbonsäuren (2) oder ihre Silbersalze: (3)



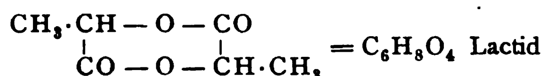
$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup CO\cdot OH\\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix} + C_2H_3OCl = C_2H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + C_2H_3O\cdot OH + HCl,$$

eine Reaction, die sich häufig zur Darstellung dieser Anhydride eignet. Es ist bemerkenswerth, dass aus der Oxalsäure $C_2H_2O_4$, der Malonsäure, $CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, der Isobernsteinsäure, $CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, ferner aus der Fumarsäure, $C_2H_2\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, der Terephtalsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ (1, 4) etc. keine Anhydride erhalten werden konnten, während die Bernsteinsäure, $\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2H\\ \mid\\ CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$, die gewöhnliche Brenzweinsäure, $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot CO_2H\\ \mid\\ CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$, die normale Brenzweinsäure, $CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CO_2H\\ \diagdown CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$, ferner die Maleïnsäure, $C_2H_2\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, die Phtalsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ (1, 2) etc. leicht Anhydride zu bilden vermögen. Es scheint daher, dass die Möglichkeit der Anhydridbildung bei den Dicarbonsäuren durch die Stellung der Carboxylgruppen bedingt wird, und dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei den Esteranhydriden (s. unten).

Die Anhydride der Dicarbonsäuren sind, ihren Eigenschaften und Umwandlungen nach, denen der Monocarbonsäuren ganz ähnlich; sie lösen sich in Wasser unter Rückbildung der Säuren allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen.

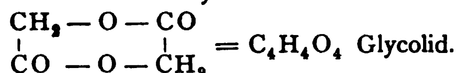
Von den Anhydriden der Alkohol- oder Hydroxysäuren sind die wahren Säureanhydride (wie Glycolsäureanhydrid, s. oben) noch nicht erhalten worden. Die Aetheranhydride oder Anhydrosäuren (wie Diglycolsäure) scheinen zuweilen beim Erhitzen der Hydroxysäuren zu entstehen, werden aber gewöhnlich auf indirektem Wege erhalten. So gewinnt man die Diglycolsäure aus der Monochloressigsäure, $CH_2Cl\cdot CO_2H$, durch Einwirkung von Metalloxyden (wie Calciumoxyd und Bleioxyd), ähnlich wie die Aether aus Alkylchloriden gebildet werden. Ferner wird die Dimilchsäure, $\begin{matrix}CH_3\cdot CH - O - CH\cdot CH_3\\ \mid \qquad\qquad \mid\\ CO_2H \qquad\quad CO_2H\end{matrix}$ (ihr Diäthylester), bei der Einwirkung von α-Chlorpropionsäureester, $CH_3\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, auf Natriummilchsäureester, $CH_3\cdot CH(ONa)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, erhalten. Die Aetheranhydride werden nicht durch Wasser, sondern erst beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in die sie componirenden Hydroxysäuren gespalten.

Die Esteranhydride der Hydroxysäuren (s. oben) entstehen aus den Säuren durch direkten Austritt von Wasser, welcher allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter aber beim Erhitzen stattfindet. So bildet die α-Oxypropionsäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (gew. Milchsäure), das sogen. Lactid, dem nicht die einfache empirische Formel $C_3H_4O_2 = CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}$ zukommt, sondern wie das durch die Dampfdichte erwiesen wird (4), die verdoppelte Molekularformel $C_6H_8O_4$. Es ist daher das Lactid als ein Diesteranhydrid, entsprechend der Structurformel



$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH - O - CO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CO - O - CH\cdot CH_3 \end{array} = C_6H_8O_4 \text{ Lactid}$$

aufzufassen. In gleicher Weise bildet die Oxyessigsäure, $CH_2(OH)\cdot CO_2H$ (Glycolsäure), das sogen. Glycolid, für welches es (der Analogie mit dem Lactid wegen) sehr wahrscheinlich ist, dass seine Constitution nicht der einfachen Formel

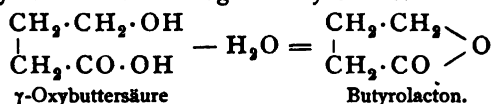


$C_2H_2O_2 = CH_2\begin{smallmatrix} < O > \\ < CO > \end{smallmatrix}$ entspricht, sondern dass ihm die verdoppelte Formel $C_4H_4O_4$ zukommt, wofür auch die physikalischen Eigenschaften sprechen. Es ist daher ebenfalls als ein Diesteranhydrid aufzufassen:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO \\ | \qquad\qquad\ | \\ CO - O - CH_2 \end{array} = C_4H_4O_4 \text{ Glycolid.}$$

Solche lactid- oder glycolidähnliche Anhydride, die sich von α-Oxysäuren ableiten, werden beim Kochen mit Wasser wieder in die Oxysäuren übergeführt.

Andere Oxysäuren vermögen innere Esteranhydride (s. pag. 603) zu bilden; es scheinen aber nur solche dazu befähigt zu sein, in welchen die Hydroxylgruppe die γ-Stellung einnimmt, d. h. mit dem dritten Kohlenstoffatom der Kohlenstoffkette (von der Carboxylgruppe an gerechnet) verbunden ist. So entsteht aus der γ-Oxybuttersäure das sogen. Butyrolacton:

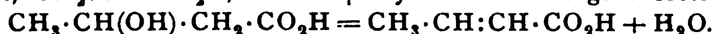


$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{array}\!\!>O$$

γ-Oxybuttersäure — Butyrolacton.

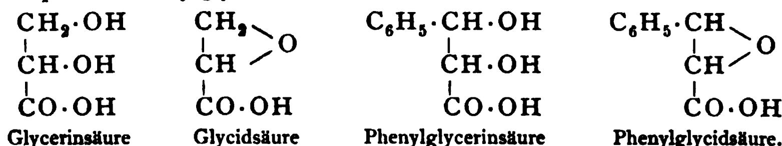
Man bezeichnet solche innere Esteranhydride der γ-Oxycarbonsäuren nach FITTIG als Lactone (5). Dieselben sind neutral reagirende Körper und vermögen in keiner Weise sich mit Wasser zu den entsprechenden Oxysäuren zu vereinigen. Beim Kochen mit Alkalien geben sie Salze der Oxysäuren; wenn man aber mittelst stärkerer Mineralsäuren aus diesen Salzen die freien Säuren abscheidet, so zerfallen letztere meist sogleich (namentlich beim Erwärmen) in Wasser und in die Lactone. Zu solchen Lactonen gehören von Benzolderivaten das Phtalid, $C_6H_4\begin{smallmatrix} < CH_2 > \\ < CO > \end{smallmatrix}O$, das Meconin, $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\begin{smallmatrix} < CH_2 > \\ < CO > \end{smallmatrix}O$ etc.

Die β-Oxycarbonsäuren, in welchen das Hydroxyl mit dem zweiten Kohlenstoffatom verbunden ist, zeigen ein von den α- und γ-Oxysäuren verschiedenes Verhalten, indem sie beim Erhitzen Wasser unter doppelter Kohlenstoffbindung abspalten; so bildet die β-Oxypropionsäure, $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Acrylsäure, $CH_2{:}CH\cdot CO_2H$, und die β-Oxybuttersäure die gew. Crotonsäure:



$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H + H_2O.$$

Bei den Dioxycarbonsäuren, welche 2 Hydroxyle enthalten, ist die Bildung von inneren Aether- oder Anhydridsäuren (s. pag. 603) möglich, ähnlich wie aus der Orthophosphorsäure, $PO(OH)_3$, Metaphosphorsäure, $PO_2\cdot OH$, entsteht. Solche Anhydridsäuren, welche nach ERLENMEYER auch Oxysäuren genannt werden, sind die Glycidsäure und die Phenylglycidsäure, welche von der Glycerinsäure, resp. der Phenylglycerinsäure deriviren:



$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CO\cdot OH \end{array}\!\!>O \quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{array} \quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH \\ | \\ CH \\ | \\ CO\cdot OH \end{array}\!\!>O$$

Glycerinsäure — Glycidsäure — Phenylglycerinsäure — Phenylglycidsäure.

V. v. RICHTER.

Anilin*) (Phenylamin, Amidobenzol), $C_6H_5NH_2$. Das Anilin wurde 1826 von UNVERDORBEN (1) unter den Destillationsprodukten des Indigos aufgefunden und Krystallin genannt. RUNGE (2) wies 1834 seine Anwesenheit im

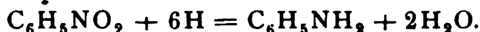
*) 1) UNVERDORBEN, P. 8, pag. 397. 2) RUNGE, P. 31, pag. 65; 32, pag. 331. 3) FRITSCHE, Ann. 36, pag. 84; 39, pag. 76. 4) ZININ, J. pr. 27, pag. 149; 36, pag. 98. 5) HOFMANN, Ann. 47, pag. 37. 6) KREMER, J. 1863, pag. 410. 7) BECHAMP, J. 1854, pag. 600. 8) WÖHLER, Ann. 102, pag. 127. 9) HOFMANN, J. 1863, pag. 421. 10) Ders. u. MUSPRATH, Ann. 53, pag. 221. 11) LAURENT u. HOFMANN, J. 1848, pag. 596. 12) MERZ u. WEITH, Ber. 13, pag. 1298. 13) HOFMANN, Ann. 53, pag. 8. 14) VOHL, Ann. 109, pag. 200. 15) ANDERSON, J. 1854, pag. 488. 16) LETHEBY, J. 1862, pag. 336. 17) LUCIUS, Ber. 5, pag. 154. 18) BRÜHL, Ann. 200, pag. 187. 19) ALEXEJEFF, Ber. 10, pag. 708. 20) JAQUEMIN, Ber. 9, pag. 1433. 21) SCHIFF, J. 1863, pag. 413. LIPPMANN u. VORTMANN, Ber. 12, pag. 79. 22) QUESNEVILLE, J. 1876, pag. 298. KLEIN, Ber. 13, pag. 834. MIXTER, St. J. 1880, pag. 286. 23) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 176, pag. 27. 24) GRIESS, J. 1866, pag. 457. 25) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 196, pag. 214. 26) Dies., Ann. 196, pag. 230. 27) Dies., Ann. 196, pag. 236. 28) LESIMPLE, Z. 1868, pag. 227. 29) FITTIG u. MAGER, Ber. 7, pag. 1176—79. 30) Dies., Ber. 8, pag. 364. 31) HOFMANN, Ann. 53, pag. 38—47. 32) GRIESS, J. 1866, pag. 453. 33) KOERNER, J. 1875, pag. 340—50. 34) MEYER u. STÜBER, Ann. 165, pag. 180. 35) GRIESS, Ann. 121, pag. 266. 36a) WURSTER, Ber. 6, pag. 1486. 36b) BAUMHAUER, Ber. 2, pag. 122. 37) REMMERS, Ber. 7, pag. 318. 38) KOERNER, J. 1875, pag. 311. 39) WURSTER u. NÖLTING, Ber. 7, pag. 1564. 40) FITTIG u. BÜCHNER, Ann. 188, pag. 23. 41) HOFMANN, Ann. 67, pag. 61. 42) KEKULÉ, J. 1866, pag. 430. 43) RUDOLPH, Ber. 11, pag. 78. 44) MICHAEL u. NORTON, Ber. 11, pag. 107—14. 45) HÜBNER u. FRERICHS, Ber. 10, pag. 1716. 46) HÜBNER, Ann. 208, pag. 291—302. 47) WALKER u. ZINKE, Ber. 5, pag. 114. 48) SALKOWSKY, Ann. 174, pag. 277—81. 49) LAUBENHEIMER, Ber. 11, pag. 1155. 50) ZINKE u. RINNE, Ber. 7, pag. 1372—74. 51) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 176, pag. 44. 52) HÜBNER, Ann. 208, pag. 298. 53) ARPPE, J. 1855, pag. 542. 54) HOFMANN, J. 1860, pag. 349. 55) ZINKE u. RINNE, Ber. 7, pag. 869—71. 56) ENGELHARDT u. LATSCHINOFF, Z. 1870, pag. 232. 57) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 196, pag. 83. 58) HÜBNER, Ann. 208, pag. 292. 59) GOTTLIEB, Ann. 85, pag. 17. 60) RUDNEW, Ber. 4, pag. 409. 61) SALKOWSKY, Ann. 174, pag. 263. 62) Ders. u. REHS, Ber. 7, pag. 371. 63) WILLIGERODT, Ber. 9, pag. 878. 64) CLEMM, J. pr. 1, pag. 170. 65) SCHAUMANN, Ber. 12, pag. 1345. 66) SALKOWSKY, Ann. 174, pag. 273. 67) PALM u. LIEBERMANN, Ber. 8, pag. 378. 68) MERTENS, Ber. 11, pag. 843. 69) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 182, pag. 98—112. 70a) KOERNER, J. 1875, pag. 351—55. 70b) Ders., J. 175, pag. 328—33. 71) LAUBENHEIMER, Ber. 9, pag. 1826. 72) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 196, pag. 212—27. Ber. 11, pag. 1978. 73) REMMERS, Ber. 7, pag. 346—350. 74) HÜBNER, Ber. 10, pag. 1709. 75) KOERNER, J. 1875, pag. 325—40. 76) MEYER u. WURSTER, Ann. 171, pag. 59. 77a) AUSTEN, Ber. 9. pag. 919. 77b) Ders., Ber. 9, pag. 622. 78) WURSTER u. NÖLTING, Ber. 7, pag. 1564. 79) REMMERS, Ber. 9, pag. 351. 80) KOERNER, J. 1875, pag. 151—55. 81a) GRIESS, J. pr. [2] 3, pag. 443. 81b) RUDOLPH, Ber. 12, pag. 2212. 82) MEYER u. WURSTER, Ber. 5, pag. 635. 83) HÜBNER, Ann. 209, pag. 259. 84) LADENBURG, Ber. 9, pag. 221. 85) HÜBNER u. FRERICHS, Ber. 9, pag. 776; 10, pag. 1716. 86) LADENBURG u. ENGELBRECHT, Ber. 11, pag. 1653. 87) WURSTER u. AMBÜHL, Ber. 7, pag. 149, 213. 88) ZINKE u. SINTENIS, Ber. 5, pag. 792. 89) WURSTER, Ber. 7, pag. 148. 90) GRIESS, Ber. 7, pag. 1225—27. 91) HOFMANN, Ber. 7, pag. 812. 92) LADENBURG, Ber. 9, pag. 219. 93) BERBAGLIA, Ber. 7, pag. 1257. 94) WURSTER u. MORLEY, Ber. 12, pag. 1814. 95) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 192, pag. 228. 96) HOFMANN, Soc. 12, pag. 639. 97) LERMONTOFF, Ber. 5, pag. 235. 98) BIEDERMANN u. LEDOUX, Ber. 7, pag. 1531—33. 99) NIETZKI, Ber. 11, pag. 1098. 100) KOCH, Ber. 12, pag. 2069. 101) KRAUSE, Ber. 12, pag. 47. 102) HIRSCH, Ber. 13, pag. 1909. 103) WUNDT, Ber. 11, pag. 826. 104) GOTTLIEB, Ann. 85, pag. 27. 105) SALKOWSKY, Ann. 163, pag. 23. 106) NORTON u. ELLIOT, Ber. 11, pag. 327. 107) SALKOWSKY, Ann. 174, pag. 265. 108) HOFMANN, Ann. 74, pag. 117. 109) CHAPPAT u. POIRIER, J. 1866, pag. 903. 110) HOFMANN u. MARTIUS, Ber. 4, pag. 742. 111) HOFMANN, Ber. 7, pag. 523; 10, pag. 588, 591, 598. 112) NÖLTING u. BOASSON,

Steinkohlentheer nach und bezeichnete es als Kyanol. FRITSCHE (3) stellte dasselbe 1841 durch Erhitzen von Anthranilsäure, sowie durch Einwirkung von Kali auf Indigo dar, und nannte es Anilin, während es fast gleichzeitig von

Ber. 10, pag. 795. 113) HEPP, Ber. 10, pag. 327. 114) KERN, Ber. 10, pag. 195. 115) WEBER, B. 10, pag. 760. 116) CLAESSON u. LUNDWALL, Ber. 13, pag. 1703—4. 117) WURSTER u. SCHEIBE, Ber. 12, pag. 1816. 118) FISCHER, Ann. 190, pag. 151. 119) MERRIL, J. pr. 17. pag. 286. 120) STÄDEL u. KLEIN, Ber. 11, pag. 1741. 121) KRELL, Ber. 5, pag. 878. 122) WURSTER u. BERAN, Ber. 12, pag. 1820. 123) SCHRAUBE, Ber. 8, pag. 620. 124) WURSTER Ber. 12, pag. 528. 125) MERTENS, Ber. 10, pag. 995. 126) MICHLER u. MEYER, Ber. 12, pag. 1791. 127) MICHLER u. SALATHÉ, Ber. 12, pag. 1789. 128) BAEYER u. CARO, Ber. 7, pag. 809, 963. 129) SCHRAUBE, Ber. 8, pag. 616. 130) WURSTER u. ROSER, Ber. 12, pag. 1822. 131) LAUTH, J. 1867, pag. 502. 132) CLAESSON u. LUNDWALL, Ber. 13, pag. 1699. 133) PAWLINOW, Ber. 14, pag. 2074. 134) GRIESS, Ber. 7, pag. 218. 135) ENGLER, Ber. 6, pag. 1103 136) KOPP, Ber. 8, pag. 621. 137) HOFMANN, Ann. 79, pag. 11. 138) CLAUS, Ber. 14, pag. 622. 140) FRIDAU, Ann. 83, pag. 29. 141) WITT, Ber. 8, pag. 857. 142) Ders., Ber. 11, pag. 755. 143) NIETZKI u. WITT, Ber. 12, pag. 1399. 144) SCHIFF, Ann. suppl. 3, pag. 343. 145) HÜBNER u. RUDOLPH, Ber. 8, pag. 472. 146) HOFMANN, J. 1883, pag. 422. 147) WALLACH, Ber. 13, pag. 527. 148) WURSTER, Ber. 12, pag. 522—30. 149) Ders. u. SENDTNER, Ber. 12, pag. 803. 150) WURSTER, Ber. 12, pag. 2071. 151) Ders u. SCHOBIG, Ber. 12, pag. 1807—13. 152) HOFMANN, Ann. 132, pag. 163—67. 153) DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUX, Ber. 5, pag. 295. 154) MERZ u. WEITH, Ber. 5, pag. 646; 6, pag. 1511, 1514. 155) V. u. C. MEYER, Ber. 11, pag. 2258. 156) GNEHM, Ber. 8, pag. 925, 1040. 157) GESSNER, Ber. 9, pag. 1511. 158) WITT, Ber. 8, pag. 855. 159) FISCHER, Ann. 190, pag. 174. 160) AUSTEN, Ber. 7, pag. 1248. 161) GNEHM u. WYSS, Ber. 10, pag. 1318 162) GNEHM, Ber. 7, pag. 1399. 163) MERTENS, Ber. 11, pag. 845. 164) LAUBENHEIMER, Ber. 9, pag. 771. 165) NIETZKI, Ber. 11, pag. 1093. 166) GIRARD, Ber. 7, pag. 1790. 167) BARDY, Z. 1871, pag. 469. 168) GRAEBE, Ann. 174, pag. 181. 169) GIRARD u. VOGT, Z. 1871, pag. 168. 170) ARPPE, Ann. 90, pag. 138. BIFFI, Ann. 91, pag. 105. 171) LERMONTOFF, Ber. 7, pag. 1252. 172) HOFMANN, J. 1858, pag. 352; 1859, pag. 395. 173) MORLEY, Ber. 12, pag. 1793. 174) HOFMANN, Ann. 55, pag. 200. 175) LADENBURG, Ber. 8, pag. 677. 176) WURSTER, Ber. 6, pag. 1545. 177) WITT, Ber. 10, pag. 656. 178) HOFMANN, Ber. 10, pag. 218. 179) TAYLOR, Ber. 8, pag. 1225. 180) ARPPE, Ann. 93, pag. 352. 181) L. LAUTH, Ber. 6, pag. 677. 182) BRUNER u. BRANDENBURG, Ber. 11, pag. 697. 183) LIPPMANN u. LANGE, Ber. 13, pag. 2136. 184) MERZ u. WEITH, Ber. 10, pag. 757. 185) GNEHM, Ber. 9, pag. 1245. 186) DEMOLE, Ann. 173, pag. 127. 187) CLAUS, Ber. 8, pag. 243. 188) SCHIFF, Ann. 140, pag. 92. 189) WALLACH, Ber. 5, pag. 251. 190) LIPPMANN u. STRECKER, Ber. 12, pag. 74. 191) GERHARDT, Ann. 60, pag. 308—310. 192) HOFMANN, J. 1865, pag. 410; 1866, pag. 435. 193) FISCHER, Ber. 10, pag. 959. 194) DENNSTADT, Ber. 13, pag. 228—29. 195) GIRARD u. WILM, Ber. 8. pag. 1195. 196) HOFMANN, Ber. 11, pag. 338. 197) Ders., Ber. 10, pag. 1095. 198) BERNTHSEN, Ann. 192, pag. 1 u. f. 199) GERHARDT, Ann. 87, pag. 164—66. 200) WILLIAMS, Ann. 131, pag. 288. 201) WALLACH, Ann. 184, pag. 86. 202) NIETZKI, Ber. 10, pag. 476. 203) HOFMANN, Ber. 13, pag. 1226. 204) BUNGE, Ann. Suppl. 7, pag. 122. 205) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 7, pag. 624. 206) FISCHER, Ber. 9, pag. 463. 207) GÜRKE, Ber. 8, pag. 1114. 208) HÜBNER, Ann. 209, pag. 352. 209) HOFMANN, Ber. 3, pag. 770. 210) MERZ u. WEITH, Ber. 6, pag. 1511. 211a) MEYER u. STÜBER, Ann. 165, pag. 183. 211b) GRETHEN, Ber. 9, pag. 775. 212) CECH, Ber. 10, pag. 1376. 213) MEYER, Ber. 8, pag. 1152. 214) CECH, Ber. 10, pag. 1265. 215) Ders., Ber. 9, pag. 337, 1022. FUCHS u. PINNER, Ber. 10, pag. 1063. 216) JUDSON, Ber. 3, pag. 782. 217) LEO, Ber. 10, pag. 2133. 218) WALLACH, Ber. 13, pag. 527. 219) Ders., Ber. 11, pag. 1590. 220) Ders. u. BLEIBTREU, Ber. 12, pag. 1061. 221) SESTINI, Z. 1871, pag. 35. 222) CHIOZZA, Ann. 84, pag. 109. 223) SCHMIDT u. SCHACHTLEBEN, Ann. 193, pag. 102. 224) FRERICHS, Ber. 10, pag. 1720. 225) WALLACH u. HOFFMANN, Ann. 184, pag. 79. 226) MEINEKE, Ber. 8, pag. 564. 227) FRERICHS u. RABE, Ber. 10, pag. 1717. 228) RUDOLPH, Ber. 10, pag. 81. 229) HÜBNER, Ann. 208, pag. 292—302. 230) SCHWARTZ,

Zinin (4) durch Behandlung von Nitrobenzol mit Schwefelammonium gewonnen und als Benzidam beschrieben wurde. Die Identität dieser Substanzen wurde von Hofmann (5) konstatirt. Von den zahlreichen Entstehungsprozessen des Anilins sind die wichtigsten:

1. Reduction des Nitrobenzols



$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

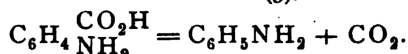
Als Reductionsmittel können dienen: Zink (174), Eisen, Zinn und Salzsäure,

---

Ber. 10, pag. 1708. 231) Engler u. Volkhausen, Ber. 8, pag. 34. 232) Mac Hugh, Ber. 7, pag. 1266. 233) Gerhard u. Chiozza, Ann. 87, pag. 302. Higgins, Ber. 12, pag. 678. 234) Bernthsen, Ann. 192, pag. 31—37. 235) Hübner, Ann. 210, pag. 341—347.* 236) Lossen, Ann. 175, pag. 293. 237) Cahours, J. pr. Ch. 45, pag. 29. 238) Vieth, Ann. 180, pag. 320. 239) Weddige, J. pr. 10, pag. 219. 240) Seel u. Ziero1.d, Ber. 7, pag. 1232. 241) Wilm u. Wischin, Ann. 147, pag. 157—60. 242) Hofmann, Ber. 3, pag. 654. 243) Rudolph, Ber. 12, pag. 1295. 244) Michler u. Zimmermann, Ber. 12, pag. 1165. 245) Michler, Ber. 9, pag. 396. 246) Ders., Ber. 8, pag. 1664. 247) Hofmann, Ber. 4, pag. 246. 248) Losanitsch, Ber. 10, pag. 691. 249) Weith, Ber. 9, pag. 820. 250) Steiner, Ber. 8, pag. 518. 251) Fleischer, Ber. 9, pag. 995. 252) Hofmann, Ann. 74, pag. 13—15. 253) Ders., Ann. 70, pag. 130—38. 254) Bender, Ber. 13, pag. 699. 255) Baeyer, Ann. 131, pag. 251. 256) Fischer, Ann. 199, pag. 286. 257) Michler u. Escherich, Ber. 12, pag. 1163. 258) Würtz, Bull. 4, pag. 203. 259) Binder, Ber. 12, pag. 535. 260) Creath, Ber. 8, pag. 1181. 261) Losanitsch, Ber. 10, pag. 691; 11, pag. 1539; 13, pag. 1297. 262) Michler, Ber. 9, pag. 712. 263) Warder, Ber. 8, pag. 1180. 264) Weith, Ber. 10, pag. 1744. 265) Hofmann, Ber. 4, pag. 262. 266) Peitsch u. Salomon, J. pr. 7, pag. 477. 267) Claus, Z. 1868, pag. 158. 268) Klinger, Ann. 184, pag. 261—79. 269) Sendtner, Ber. 12, pag. 530. 270) Hofmann, Ann. 73, pag. 180. 271) Wallach u. West, Ann. 184, pag. 66—70. 272) Rathke, Ber. 12, pag. 773. 273) Feuerlein, Ber. 12, pag. 1602. 274) Menschutkin, Ann. 162, pag. 266—87. 275) Hübner, Ann. 209, pag. 374—77. 276) Arppe, Ann. 96, pag. 196. 277) Laurent u. Gerhardt, Ann. 68, pag. 30—35. 278) Gottlieb, Ann. 77, pag. 277. 279) Hesse, Ann. 117, pag. 342. 280) Pebal, Ann. 82, pag. 85; 98, pag. 88. 281) Ders., Ann. 98, pag. 79. 282) Fischer, Ann. 190, pag. 184. 283) Cahours u. Cloez, Ann. 90, pag. 91. 284) Hofmann, Ber. 3, pag. 266. 285) Berger, Ber. 14, pag. 1257. 286) Weith, Ber. 7, pag. 848. 287) Ders., Ber. 7, pag. 10. 288) Ders., Ber. 7, pag. 1306. 289) Hofmann, Ann. 66, pag. 129. 290) Langer, Ann. 215, pag. 112—24. 291) Hepp, Ann. 215, pag. 356—60. 292) Hübner, Ann. 209, pag. 355—362. 293) Laubenheimer, Ber. 9, pag. 773. 294) Witt, Ber. 8, pag. 145. 295) Koch, Ber. 12, pag. 593. 296) Ruoff, Ber. 9, pag. 1494. 297) Meldola, Ber. 14, pag. 1385. 298) Lellmann, Ber. 15, pag. 825 u. ff. 299) Leymann, Ber. 15, pag. 33 u. ff. 300) Reinhardt u. Städel, Ber. 16, pag. 29. 301) Weller, Ber. 16, pag. 31. 302) Willigerodt, Ber. 11, pag. 602. 303) Claus u. Schaare, Ber. 15, pag. 1285. 303) Maly, Z. Ch. [2] 5, pag. 262. 304) Döbner, Ann. 210, pag. 267. 305) Grabril, Ber. 11, pag. 2260. 306) Biedermann, Ber. 10, pag. 1160. 307) Bernthsen, Ber. 11, pag. 503. 308) Wanstrat, Ber. 6, pag. 336. 309) Bell, J. 1875, pag. 746. 310) Kupferberg, J. pr. Ch. [2] 16, pag. 442—44. 311) Brücker, Ann. 205, pag. 132. 312) Hessert, Ber. 10, pag. 1450. 313) Michler u. Zimmermann, Ber. 14, pag. 2177. 314) Hübner, Ann. 209, pag. 366—370. 315) Tobias, Ber. 15, pag. 2443 u. ff. 315) Ders., Ber. 15, pag. 2866. 317) Menschutkin, Ber. 15, pag. 2502. 218) Wallach u. Schulze, Ber. 15, pag. 3020. 319) Michaelson u. Lippmann, Comptes rendus 61, pag. 739. 320) Meyer, Ber. 8, pag. 1152. 321) P. Schwebel, Ber. 10, pag. 2046. 322) Dennstedt, Ber. 13, pag. 236. 323) Schwebel, Ber. 11, pag. 1131. 324) Zimmermann, Ber. 12, pag. 2206. 325) Ders., Ber. 15, pag. 518. 326) Tiemann u. Stephan, Ber. 15, pag. 2034. 327) Tiemann, Ber. 15, pag. 3039. 328) Balbiano, Ber. 13, pag. 312. 329) Dunillier, Ann. chem. [5] 20, pag. 203; 21, pag. 445. 330) Stenhouse, Ann. 156, pag. 197. 331) Schiff, Ber. 11, pag. 831. 332) Engler u. Heine, Ber. 6, pag. 642. 333) Lellmann, Ber. 16, pag. 592. 334) Gattermann, Ber. 16, pag. 634. 335) Städel, Jahr. 4, pag. 233.

Zinnchlorür, Zinkstaub und Wasser (6), Eisen und Essigsäure (7), essigsaures Eisenoxydul, alkoholisches Schwefelammonium (4), arsenige Säure mit überschüssigem Kali (8).

2. Destillation der Amidobenzoësäuren (3), besonders der Anthranilsäure,

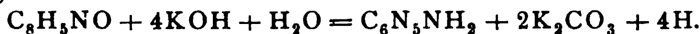


$$C_6H_4{}^{CO_2H}_{NH_2} = C_6H_5NH_2 + CO_2.$$

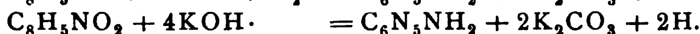
3. Ueberleiten (10) der Dämpfe von Nitrobenzol und Salicylamid über glühenden Kalk.

4. Längeres Erhitzen von Ammoniak mit Phenol (11) im geschlossenen Rohr. Erhitzen von Chlorzinkammoniak (12) mit Phenol; im letzteren Falle entstehen gleichzeitig Diphenylamin und Diphenylaether.

5. Destillation von Indigo (3) für sich und mit Alkalien, sowie Erhitzen von Isatin (13) mit Alkalien.



$$C_8H_5NO + 4KOH + H_2O = C_6N_5NH_2 + 2K_2CO_3 + 4H.$$



$$C_8H_5NO_2 + 4KOH \cdot \quad = C_6N_5NH_2 + 2K_2CO_3 + 2H.$$

6. Destillation der Steinkohlen (2), des Torfes (14) und der Knochen (15), wobei die Base neben einer grossen Anzahl anderer Produkte entsteht.

7. Durchgang des Nitrobenzols (16) durch den thierischen Organismus.

8. Bildung durch pflanzenphysiologische Prozesse. Anilin findet sich in einigen Schwämmen, z. B. *Boletus cyanescens* und *lucidus*.

Darstellung. Zu technischen Zwecken, Fabrikation von Farbstoffen, wird Anilin fast ausschliesslich durch Reduction von Nitrotoluol haltigem Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure oder Essigsäure dargestellt. Es wird zunächst ein Gemenge von 1 Thl. Nitrobenzol mit 1½ Thlen. Eisendrehspänen in grossen eisernen Cylindern allmählich mit etwas mehr Säure gemischt, als zur Bildung des Eisensalzes erforderlich ist; das unter heftiger Wärmeentwickelung entstehende teigartige Produkt wird im Dampfstrom destillirt, das übergehende Oel durch Decantation vom Wasser getrennt, und durch Destillation von fremden Beimischungen, wie unzersetztem Nitrobenzol, Azobenzol, Zersetzungsprodukten der Essigsäure etc. befreit, als Anilinöl in den Handel gebracht. Dasselbe besteht im wesentlichen aus Anilin, o.- u. p.-Toluidin, welche letzteren nicht vollständig zu entfernen sind. Zur Fabrikation von Farbstoffen ist das Oel jedoch direkt anwendbar, da die meisten Anilinfarben nicht aus reinem Anilin, sondern aus Toluidin haltigem erzeugt werden. Zur Gewinnung chemisch reinen Anilins wird Nitrobenzol, aus vollkommen Toluol freiem Benzol dargestellt, mit der berechneten Menge granulirtem Zinns gemischt, und mit concentrirter Salzsäure übergossen. Nachdem die unter heftiger Wärmeentwickelung entstehende Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Salzsäure befreit ist, wird durch Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt, und aus dem salzsauren Salz durch Destillation mit Alkalien oder Kalk die freie Base abgeschieden. Auch durch Destillation von Indigo mit Kali oder durch Zersetzung von reinem Dimethylanilin mit Salzsäure, lässt sich reines Anilin darstellen.

Eigenschaften. Das Anilin ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich am Licht allmählich bräunt. Der Geruch ist schwach aromatisch. Es erstarrt bei — 8° (17) und siedet (18) bei 182,5°—182,6° bei 738,4 Millim. Sein Dampf ist brennbar. Das spec. Gew. ist bei 0°, = 1,036; die Dampfdichte wurde = 3,131 (Ber. 3,21) gefunden; der Brechungsexponent ist 1,577. Das Anilin ist giftig; kleinere Thiere sterben an seinem Genuss. Es löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen; seinerseits löst Anilin Schwefel, Phosphor und gewisse Harze. Es löst sich in 31 Thlen. Wasser von 12,5°. Beim Schütteln von Anilin mit Wasser (19) nimmt das Anilin selbst Wasser auf, dessen Menge mit der Temperatur steigt. Die wässerige Lösung ist schwach alkalisch; der violette Farbstoff der Dahlien wird durch dieselbe in grün umgewandelt.

Anilin fällt, Zink, Thonerde, und Eisensalze. Es wird durch Kali und Natron aus seinen Salzen abgeschieden. Von Ammoniak wird es in der Kälte gefällt, während es in der Wärme Ammoniak austreibt.

Erkennung des Anilins. Mit Chlorkalklösung entsteht eine violette, mit bichromsaurem Kali in der Lösung in conc. Schwefelsäure eine bald verschwindende blaue Färbung. Wird eine verdünnte Lösung eines Anilinsalzes mit Chlorkalk (20), dann mit einigen Tropfen sehr verdünnten Schwefelammoniums versetzt, so entsteht eine rosenrothe Färbung. 1 Thl. Anilin in 250,000 Thlen. Wasser gelöst, wird auf diese Weise erkannt. Andere Erkennungs- und Unterscheidungsmittel von ähnlichen Basen z. B. Naphtylamin sind von LUPTON angegeben worden.

Umwandlungen. Wird Anilin durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so finden sich unter den Zersetzungsprodukten, Ammoniak, Blausäure, Benzol und Benzonitril. Chlor verwandelt trocknes Anilin in eine theerartige Masse; aus mit Wasser gemischtem entsteht wesentlich Trichloranilin und Trichlorphenol. Brom bildet Mono, Di- und Tribromanilin. Jod erzeugt hauptsächlich jodwasserstoffsaures Jodanilin. Chlorjod führt Anilin (in essigsaurer Lösung) in der Kälte in Jodsubstitutionsprodukte über, bei 350° wird Salzsäure, Stickstoff und Hexachlorbenzol gebildet. Durch chlorsaures Kali und Salzsäure entsteht Chloranil und Trichlorphenol. Cyan vereinigt sich mit Anilin zu Cyananilin; Chlorcyan bildet Diphenylguanidin, und in ätherischer Lösung Cyananilin. Oxydationsmittel verhalten sich verschieden. Mit Chromsäure tritt Entzündung ein; wässerige Chromsäure oder chromsaures Kali und Schwefelsäure liefern Farbstoffe oder Chinon. Uebermangansaures Kali giebt in alkoholischer Lösung Ammoniak, Azobenzol und Oxalsäure (20 §); Chlorkalk oxydirt in Chloroform gelöstes Anilin zu Azobenzol. Auf der Behandlung von Toluidin haltigem Anilin mit den verschiedenartigsten Oxydationsmitteln beruht die Darstellung einer Reihe von Anilinfarben. Schwefel löst sich in siedendem Anilin unter Bildung geschwefelter Körper, deren Hauptprodukt Thioanilin. Concentrirte Schwefelsäure bildet wesentlich p. Amidobenzolsulfosäure; Sulfurylchlorid Trichloranilin. Salpetrige Säure führt die wässerige Lösung eines Anilinsalzes beim Erwärmen in Phenol, in der Kälte in ein Salz des Diazobenzols über; in ätherischer Lösung entsteht aus freiem Anilin Diazoamidobenzol. Kalium bildet beim Erhitzen Anilinkalium. Mit Halogenderivaten einwerthiger Alkoholradikale vereinigt sich Anilin zu Salzen von secundären und tertiären Aminen und Ammoniumbasen. Dieselben Basen entstehen durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Alkoholen im geschlossenen Rohr. Analoge Produkte liefern die Halogenderivate zweiatomiger Alkoholradikale und Aldehyde, während durch Einwirkung von Chloroform und Chlorkohlenstoff, ausser Farbstoff, der Klasse der Amidine resp. Guanidine angehörige Derivate entstehen. Durch Einwirkung von Säurechloriden, Säureäthern oder Anhydriden werden Abkömmlinge des Anilins gebildet, in welchen ein Amidwasserstoff durch ein Säureradikal ersetzt ist, sog. Anilide. Zu diesen gehören auch die durch Schwefelkohlenstoff, Cyansäure und Cyanursäure entstehenden Derivate des gewöhnlichen und geschwefelten Harstoffes.

Wirkt ein Säurechlorid bei Gegenwart von Phosphortrichlorid auf Anilin ein oder erhitzt man letzteres mit Thioamiden, so entstehen Amidine.

Die Salze des Anilins sind fast sämmtlich krystallinisch, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sie sind meist farblos, und röthen sich an der Luft. Ihre Lösungen färben bei Gegenwart von Salzsäure Fichtenholz und Hollundermark tief gelb. Viele Salze gehen beim Erhitzen unter Wasserverlust

in Anilide über. Anilinchlorhydrat, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ bildet bei 192° schmelzbare Blätter, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelsalz, $(C_6H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben Nadeln. Brom- und Jodhydrat sind dem vorigen ähnlich. Nitrat, $C_6H_5NH_2NO_3H$, concentrisch gruppirte Nadeln, bildet beim Erhitzen auf 190° Nitranilin. Anilinsulfat, $(C_6H_5NH_2)_2SO_4H_2$, ist krystallinisch und zerfällt über 100° erhitzt in Wasser, Anilin und Phenylsulfaminsäure. Es existiren mehrere Anilinphosphate. Orthophosphat, $C_6H_5NH_2PO_4H_3$, und $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot PO_4H_3$. Metaphosphat, $C_6H_5NH_2PO_3H$. Pyrophosphat, $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot P_2O_7H_4$. Sie sind mit Ausnahme des Metaphosphats krystallinisch. Anilinoxalat, $(C_6H_5NH_2)_2C_2O_4H_2$. Trikline Prismen, leicht löslich in Wasser. Ausserdem existiren Salze des Anilins mit Chlorsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Schleimsäure, Pikrinsäure etc.

Doppelverbindungen des Anilins (21, 22). Anilin vereinigt sich mit vielen Metallsalzen zu Doppelverbindungen, welche grösstentheils gut krystallisiren.

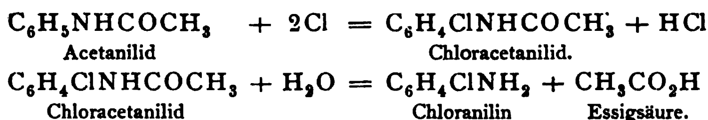
Trinitrobenzol-Anilin (291), $C_6H_5NH_2 . C_6H_3(NO_2)_3$, bildet rothe bei 123—124° schmelzende Nadeln.

Pikramid-Anilin (291), $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3NH_2$, bildet dunkelrothe, bei 123—125° schmelzende Krystalle.

Substitutionsprodukte des Anilins.

Die allgemeinen Entstehungsweisen derselben sind folgende:

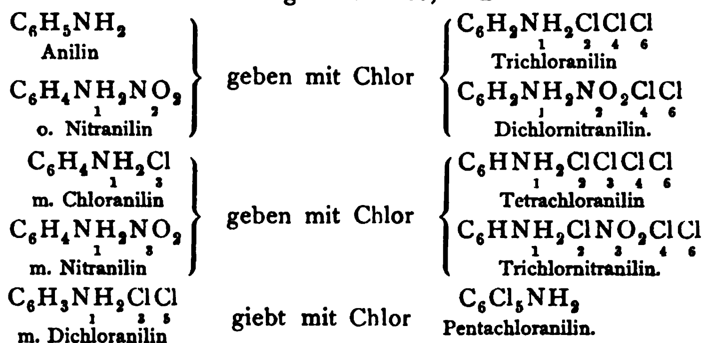
1. Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure auf Anilin oder auf seine Säurederivate (Anilide) und Zersetzung der letzteren durch Alkalien oder Säuren, z. B.



$$\underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5NHCOCH_3} + 2Cl = \underset{\text{Chloracetanilid.}}{C_6H_4ClNHCOCH_3} + HCl$$

$$\underset{\text{Chloracetanilid}}{C_6H_4ClNHCOCH_3} + H_2O = \underset{\text{Chloranilin}}{C_6H_4ClNH_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3CO_2H}$$

Bei der direkten Substitution von Wasserstoff des Anilins durch Halogene werden nur die Ortho- und Para- niemals die Meta-Wasserstoffatome substituirt. Es entsteht daher aus dem Anilin selbst oder aus einer Ortho- resp. Paraverbindung desselben als Endprodukt der Substitution ein Triderivat, während aus m. Verbindungen, je nachdem eines oder beide Meta-Wasserstoffatome ersetzt sind, ein Tetra- oder Pentaderivat gebildet wird, z. B.

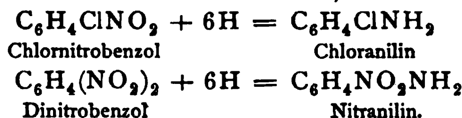


$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2}$ und $\underset{\text{o. Nitranilin}}{C_6H_4\overset{}{N}H_2NO_2}$ (1, 2) geben mit Chlor $\underset{\text{Trichloranilin}}{C_6H_2NH_2ClClCl}$ (1, 2, 4, 6) und $\underset{\text{Dichlornitranilin.}}{C_6H_2NH_2NO_2ClCl}$ (1, 2, 4, 6)

$\underset{\text{m. Chloranilin}}{C_6H_4NH_2Cl}$ (1, 3) und $\underset{\text{m. Nitranilin}}{C_6H_4NH_2NO_2}$ (1, 3) geben mit Chlor $\underset{\text{Tetrachloranilin}}{C_6HNH_2ClClClCl}$ (1, 2, 3, 4, 6) und $\underset{\text{Trichlornitranilin.}}{C_6HNH_2ClNO_2ClCl}$ (1, 2, 3, 4, 6)

$\underset{\text{m. Dichloranilin}}{C_6H_3NH_2ClCl}$ (1, 3, 5) giebt mit Chlor $\underset{\text{Pentachloranilin.}}{C_6Cl_5NH_2}$

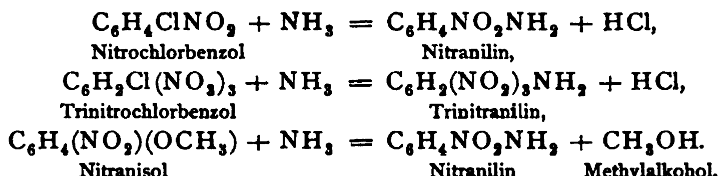
2. Reduction von substituirten Nitrobenzolen, z. B.



$$\underset{\text{Chlornitrobenzol}}{C_6H_4ClNO_2} + 6H = \underset{\text{Chloranilin}}{C_6H_4ClNH_2}$$

$$\underset{\text{Dinitrobenzol}}{C_6H_4(NO_2)_2} + 6H = \underset{\text{Nitranilin.}}{C_6H_4NO_2NH_2}$$

3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogennitrosubstitutionsprodukte des Benzols, oder auf Nitroprodukte der Phenoläther, z. B.



$$\underset{\text{Nitrochlorbenzol}}{C_6H_4ClNO_2} + NH_3 = \underset{\text{Nitranilin,}}{C_6H_4NO_2NH_2} + HCl,$$

$$\underset{\text{Trinitrochlorbenzol}}{C_6H_2Cl(NO_2)_3} + NH_3 = \underset{\text{Trinitranilin,}}{C_6H_2(NO_2)_3NH_2} + HCl,$$

$$\underset{\text{Nitranisol}}{C_6H_4(NO_2)(OCH_3)} + NH_3 = \underset{\text{Nitranilin}}{C_6H_4NO_2NH_2} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_3OH.}$$

Die Substitution erfolgt um so leichter, je mehr Wasserstoffatome durch elektronegative Elemente oder Radikale vertreten sind. Ist nur eine Nitrogruppe vorhanden, so erfolgt der Austausch von Halogen resp. Aethoxyl gegen Amid nur in den Ortho- und Para-Verbindungen, nicht in den Metaverbindungen.

Allgemeine Eigenschaften. In den Monohalogensubstitutionsprodukten des Anilins ist der basische Charakter nur wenig abgeschwächt. Die Disubstitutionsprodukte bilden durch Wasser leicht zersetzbare Salze; die mehrfach substituirten Aniline sind fast sämmtlich indifferente Körper. Dinitranilin verbindet sich nicht mehr mit Säuren; das Trinitranilin hat die Eigenschaften eines Säureamids, und tauscht bei der Einwirkung von Alkalien sein Amid gegen Hydroxyl aus.

Chloraniline.

Monochloranilin (23), $C_6H_4ClNH_2$, existirt in drei Modificationen. Das p. Chloranilin hat die stärksten basischen Eigenschaften.

o. Chloranilin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}$, entsteht durch Reduction von o. Nitrochlorbenzol (Schmp. 32,5) und durch Zersetzung von o. Chloracetanilid mit Natronlauge. Es ist ein bei 207° siedendes Oel, welches bei 14° noch nicht fest wird. Spec. Gew. = 1,2338 bei 0°. Das Pikrat ist fast unlöslich in kaltem Wasser. Diese Eigenschaft wird zur Trennung von p. Chloranilin benutzt.

m. Chloranilin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Cl}$, durch Reduction von m. Nitrochlorbenzol (Schmp. 44,4°) mit Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet ein bei 230° siedendes Oel. Spec. Gew. = 1,2432 bei 0°.

p. Chloranilin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{4}{Cl}$, entsteht durch Reduction von p. Nitrochlorbenzol (24) (Siedep. 83°), durch Destillation von Chlorisatin mit Kalilauge und durch Zersetzung von p. Chloracetanilid. Rhombische Prismen, welche (sublimirt) bei 70—71° schmelzen. Siedep. 230—231°. Die Base bildet gut krystallisirende Salze.

Dichloranilin (25), $C_6H_3Cl_2NH_2$. Die sechs theoretisch möglichen Modificationen sind bekannt.

1. o. o. Dichloranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{6}{Cl}$, entsteht durch Reduction von o. o. Dichlornitrobenzol (Schmp. 71°), und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 39° schmelzen. Acetylderivat schmilzt bei 175°.

2. o. m. Dichloranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}$, durch Reduction des entsprechenden, jedoch nicht rein dargestellten Nitrodichlorbenzols erhalten. Bildet bei 23—24° schmelzende Nadeln. Siedep. 252° Das Acetylderivat schmilzt bei 156—157°.

3. o. m. Dichloranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{5}{Cl}$, entsteht durch Reduction von o. m. Nitrodichlorbenzol (Schmp. 55°) und durch Chloriren von m. Chloranilin. Krystallisirt aus Ligroin in langen bei 50° schmelzenden Nadeln. Das Acetylderivat schmilzt bei 132°.

4. o. p. Dichloranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}$, durch Einwirkung von Chlor auf

Acetanilid dargestellt, bildet seideglänzende Nadeln. Schmp. 63°. Siedep. 245°. Das Acetylderivat krystallisirt in Rhomboëdern, welche bei 143° schmelzen.

5. m. m. Dichloranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}$, wird durch Reduction von m. m. Dichlornitrobenzol (Schmp. 64—65°) erhalten, und krystallisirt in Nadeln, welche bei 50,5° schmelzen. Siedep. 259—60°. Ziemlich leicht in Wasser löslich. Acetylderivat schmilzt bei 186—187°.

6. m. p. Dichloranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}$, entsteht durch Reduction von m. p. Dichlornitrobenzol (Schmp. 43°) und beim Chloriren von m. Chloranilin. Lange, glänzende Nadeln, deren Schmp. bei 71,5°, Siedep. bei 272° liegt. Ziemlich starke Base. Acetylderivat bildet bei 120,5° schmelzende Nadeln.

Trichloranilin (26), $C_6H_2Cl_3NH_2$, existirt in drei Modificationen.

1. $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$ (290) entsteht am leichtesten beim langsamen Durchleiten von Chlor durch eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Anilin in 7 Thln. Essigsäure. Weisse Nadeln, welche bei 77,5° schmelzen. Siedep. 262°. Acetylderivat schmilzt bei 204°.

2. $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}$ bildet sich durch Reduction von Trichlornitrobenzol (Schmp. 55—56°), sowie neben dem folgenden beim Chloriren von m. Chloranilin und m. p. Dichloranilin. Nadeln, welche bei 67,5° schmelzen. Siedep. 292°. Acetylderivat schmilzt bei 120—22°.

3. $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}$ entsteht durch Reduction von Nitrotrichlorbenzol (Schmp. 58°) und beim Chloriren von m. Chloranilin, o. m. Dichloranilin und m. p. Dichloranilin. Dicke, bei 95—96° schmelzende Nadeln. Siedep. 270°. Acetylderivat schmilzt bei 184—185°.

Tetrachloranilin (27). $C_6HCl_4NH_2$.

1. $C_6H\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$. Zur Darstellung werden Di- und Trichloranilin (es können Gemenge isomerer Produkte benutzt werden) in Eisessig gelöst, mit Chlor gesättigt. Büschelförmig vereinigte Nadeln, welche bei 88° schmelzen. Schmp. des Acetylderivats 173—74°.

2. $C_6H\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}$, durch Reduction von Nitrotetrachlorbenzol (Schmp. 64,5°) erhalten, bildet breite, bei 118° schmelzende Nadeln.

3. $C_6H\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{Cl}$ entsteht aus Nitrotetrachlorbenzol (28) (Schmp. 99°), und schmilzt bei 90°.

Pentachloranilin (290), $C_6Cl_5NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine ätherische Lösung von m. m. Dichloranilin. Weisse, bei 232° schmelzende Nadeln.

Bromaniline.

Monobromanilin, $C_6H_4BrNH_2$. o. Bromanilin (29), $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}$, entsteht durch Reduction von o. Bromnitrobenzol (Schmp. 43°) und bildet farblose, bei 31—31,5° schmelzende Krystalle. Siedep. 229°.

m. Bromanilin (30), $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Br}$, durch Reduction von m. Bromnitrobenzol (Schmp. 56,4°) dargestellt, bildet bei 18—18,5° schmelzende Krystalle, welche am Licht braun werden. Siedep. 251°. Chlorhydrat bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln.

p. Bromanilin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{4}{Br}$, entsteht durch Destillation von Bromisatin (31) mit Kalilauge, durch Reduction von p. Bromnitrobenzol (Schmp. 125°), durch

Einwirkung von Brom auf Anilin (neben höher gebromten Produkten) und durch Zersetzung von p. Bromacetanilid (292) mit Alkalien. Letztere Methode ist zur Darstellung die geeignetste. p. Bromanilin (29) bildet grosse, farblose, rhombische Krystalle, welche bei 63° schmelzen. Bei der Destillation (40) zersetzt es sich in Anilin, Di- und Tribromanilin. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150--60° entsteht Anilin und Dibromanilin. Natrium erzeugt Azobenzol.

Salzsaures Salz, $C_6H_4BrNH_2ClH$, grosse monokline Krystalle.

Dibromanilin, $C_6H_3Br_2NH_2$, existirt in vier Modificationen.

1. o. m. Dibromanilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{5}{Br}$, durch Reduction von o. m. Dibromnitrobenzol (34) (Schmp. 84,4) dargestellt, bildet zu Warzen vereinigte Prismen, welche bei 51—52° schmelzen. Schwache Base.

2. o. p. Dibromanilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}$, entsteht durch Destillation von Dibromisatin (31) mit Kali, durch Einwirkung von Brom auf o. resp. p. Bromacetanilid, bei der Destillation von p. Bromanilin (40), durch Reduction von o. p. Dibromnitrobenzol (33, 36) (Schmp. 61,6°) und durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Bromwasserstoffsäure auf 185—90° (neben Tribrombenzol). Platte Nadeln oder lange Blätter, welche bei 79,5° schmelzen Schwache Base. Das Chlorhydrat verliert über Aetzkalk alle Säure. Acetylderivat bildet bei 146° schmelzende, monokline Krystalle. Durch salpetrige Säure wird o. p. Dibromanilin in m. Dibrombenzol umgewandelt.

3. m. m. Dibromanilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, aus m. Dibromnitrobenzol (33, 290) (Schmp. 104,5°) bildet weisse bei 56,5° schmelzende Nadeln. Starke Base. Kann in m. Dibrombenzol übergeführt werden.

4. m. p. Dibromanilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{4}{Br}$, durch Reduction von m. p. Dibromnitrobenzol (33) (Siedep. 58,6°), dargestellt, bildet weisse Krystalle, welche bei 80,4° schmelzen. Starke Base.

Tribromanilin, $C_6H_2Br_3NH_2$, ist in zwei Modificationen bekannt.

1. $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$ (33) entsteht durch Einwirkung von Brom auf Anilin, auf o. resp. p. Bromanilin und durch Destillation von p. Bromanilin (40). Es bildet farblose Tafeln, welche bei 119,6° schmelzen. Siedep. bei 300°. Durch Einwirkung (334) von Brom- oder Chlorwasserstoffsäure auf seine Benzollösung entstehen Salze, welche durch Wasser zersetzt werden.

2. $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{4}{Br}\underset{5}{Br}$, aus Nitrotribrombenzol (38) (Schmp. 112°) dargestellt, schmilzt bei 130° noch nicht und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Es besitzt stark basische Eigenschaften.

Tetrabromanilin (33, 39), $C_6H\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$, entsteht durch Bromiren von m. Bromanilin und o. m. Dibromanilin und krystallisirt aus wenig toluolhaltigem Alkohol in farblosen, diamantglänzenden, bei 115,3° schmelzenden Nadeln. Unzersetzt sublimirbar.

Pentabromanilin (33), $C_6Br_5NH_2$, durch Behandlung einer verdünnten Lösung von salzsaurem m. m. Dibromanilin (Schmp. 56,5°) mit überschüssigem Brom dargestellt, krystallisirt aus einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Toluol in diamantglänzenden Nadeln; welche bei 222° noch nicht schmelzen.

Chlorbromaniline. o. Chlorbromanilin (40), $C_6H_3ClBrNH_2$, wird durch energische Einwirkung von Zinn- und Salzsäure auf p. Bromnitrobenzol so wie durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von p. Bromanilin in conc. Salz-

säure dargestellt. Bei letzterer Reaction entsteht gleichzeitig Dichlorbromanilin. Chlorbromanilin krystallisirt in starkglänzenden, farblosen, dünnen Prismen, welche bei 69—69,5° schmelzen.

Dichlor p. Bromanilin, $C_6H_2Cl_2BrNH_2$, ist eine bei 93,5° schmelzende Substanz.

Chlordibromanilin (31), $C_6H_2ClBr_2NH_2$, durch Bromiren von p. (?) Chloranilin erhalten, bildet weisse Prismen.

o. Chlordibromanilin (290) entsteht durch Einwirkung von Brom auf o. Chloranilin und krystallisirt aus Petroleumäther in langen, weissen, bei 95° schmelzenden Nadeln.

m. Chlortribromanilin (290), $C_6H_2ClBr_3NH_2$, entsteht durch Bromiren von m. Chloranilin. Krystallisirt in dünnen weissen Nadeln. Schmp. 123,5°.

Trichlordibromanilin (290), $C_6Cl_3Br_2NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine essigsaure Lösung von m. m. Dibromanilin. Weisse, bei 238,5° schmelzende Nadeln.

Dichlortribromanilin (290), $C_6Cl_2Br_3NH_2$, entsteht durch Bromiren von m. m. Dichloranilin. Weisse, bei 219,5° schmelzende Nadeln.

Jodaniline.

Monojodanilin, $C_6H_4JNH_2$ ist nur in zwei Modificationen bekannt.

m. Jodanilin (24), $H_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{3}{J}$, wird durch Reduction von m. Jodnitrobenzol (Schmp. 34°) mit Schwefelammonium dargestellt, und bildet silberglänzende, bei 25° schmelzende Blättchen.

p. Jodanilin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{4}{J}$, entsteht durch Einwirkung von Jod (41) auf Anilin, durch Reduction von p. Jodnitrobenzol (24, 42) (Schmp. 171,5°) mit Schwefelammonium, durch Einwirkung von Jod auf phenylirten weissen Praecipitat (43) (neben Dijodanilin) und durch Zersetzung von p. Jodacetanilid (44) mit Salzsäure. Zur Darstellung wird 1¼ Thl. Jod allmählich in 1 Thl. trocknes Anilin eingetragen und die Krystallmasse mit Salzsäure von 1,11 spec. Gew. gemischt. Salzsaures Jodanilin bleibt ungelöst, welches nach Waschen mit Salzsäure obiger Concentration, mehrfach aus Wasser, zuletzt unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Die Base wird durch Ammoniak abgeschieden. Sie bildet Nadeln oder Prismen, welche bei 60° schmelzen und an der Luft braun werden. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Salze krystallisiren gut. p. Jodanilin fällt Thonerdelösungen.

o. p. Dijodanilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2\,4}{JJ}$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf $C_6H_5NH\cdot HgCl$ (43), welches in Alkohol suspendirt ist, sowie durch Einleiten von 2 Mol. Chlorgas (44) in eine Lösung von 1 Mol. Anilin in Eisessig, in beiden Fällen neben Monojodanilin. Es bildet farblose, bei 96° schmelzende Nadeln oder Prismen. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und in Aether. Die Salze werden bereits durch kaltes Wasser zersetzt. Kann in m. Dijodbenzol übergeführt werden.

Trijodanilin, $C_6H_2J_3NH_2$, durch Einleiten von 3 Mol. Chlorjod (44) in eine verdünnte salzsaure Lösung von Anilinchlorhydrat dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 185,5° schmelzen und bei 146° wieder erstarren. Es ist unlöslish in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Eisessig. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Nitraniline.

Mononitranilin, $C_6H_4NO_2\cdot NH_2$. Sämmtliche drei Nitraniline entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf schwefelsaures Anilin. Zur Darstellung

(45, 46) wird schwefelsaures Anilin in viel kalter englischer Schwefelsäure gelöst, und unter starker Abkühlung die berechnete Menge ebenfalls mit Schwefelsäure sehr stark versetzter, rauchender Salpetersäure tropfenweise zugegeben. Dann wird unter Abkühlung mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und die abgeschiedenen Nitraniline mit Wasserdämpfen destillirt, wobei das Paranitranilin zurückbleibt. Die Meta- und Orthoverbindung werden durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol getrennt. Para- und Metanitranilin werden nach dieser Methode in reichlicher Menge erhalten; Orthonitranilin entsteht nur in geringer Quantität.

o. Nitranilin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NO_2}$, entsteht ausserdem 1. durch Zersetzung des Orthonitracetanilids oder Nitrobenzanilids (46) mit Alkalien; 2. durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o. Dinitrobenzol (49), sowie durch partielle Reduction (50) desselben; 3. durch Erhitzen von Orthonitrobrombenzol (47) (Schmp. 43°), o. Nitrojodbenzol (Schmp. 49,4°) und o. Nitroanisol (48) mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 180—190°. Das Orthonitranilin bildet rothgelbe, feine Nadeln, welche bei 71° schmelzen. Es ist in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig und mit Wasserdämpfen destillirbar. Durch Reductionsmittel entsteht o. Phenylendiamin. Die gelb gefärbten Salze sind wenig beständig.

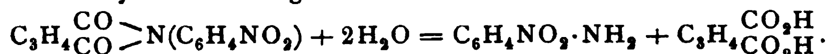
m. Nitranilin wurde 1846 von HOFMANN und MUSPRATT (10) dargestellt und war das erste Beispiel einer Base, welche die Nitrogruppe enthält. Zur Darstellung (52) benutzt man das oben beschriebene Verfahren, oder man reducirt Metadinitrobenzol. Es werden 10 Thle. Metadinitrobenzol in 30 Thln. Alkohol gelöst, 5 Thle. stärksten Ammoniaks zugesetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das ausgeschiedene Produkt durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von m. Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure lässt sich ebenfalls m. Nitroanilin darstellen.

Die Base bildet lange, gelbe Nadeln, welche bei 112—114° (52) schmelzen, jedoch bereits bei 100° in prachtvollen Blättchen sublimiren. Sie siedet bei 285°. Spec. Gew. = 1,430. Sie ist in 600 Thln. Wasser bei 18,5° löslich, leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Salpetersäure führt m. Nitroanilin in Pikrinsäure über. Durch Natriumamalgam entsteht Hydroazoanilin; stärkere Reductionsmittel bilden m. Phenylendiamin. Salpetrige Säure bildet m. Diazonitrobenzol, welches durch Kochen mit Wasser in m. Nitrophenol umgewandelt wird. Die meist krystallisirbaren Salze werden durch Anilin und kohlensaure Alkalien zerlegt, theilweise zerfallen dieselben schon beim Kochen.

Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende, rhombische Tafeln.

Das Platindoppelsalz ist ein schwer lösliches gelbes Krystallpulver.

p. Nitranilin wurde 1854 zuerst von ARPPE (53) durch Einwirkung von Alkalien auf Pyrotartranil dargestellt.



$$C_3H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>\!N(C_6H_4NO_2) + 2H_2O = C_6H_4NO_2\cdot NH_2 + C_3H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CO_2H}.$$

Es kann ebenfalls durch Zersetzung anderer Anilide, wie Nitracetanilid (57) oder Nitrobenzanilid (58), am besten durch Kochen mit conc. Salzsäure und Umkrystallisiren aus Benzol oder Wasser erhalten werden. p. Nitranilin entsteht ausserdem durch partielle Reduction von p. Dinitrobenzol (55) und durch Einwirkung von Ammoniak auf p. Nitrobrombenzol (47) (Siedep. 125), p. Nitrochlorbenzol (50) und p. Nitroanisol (48). Lange, gelbe, monokline Nadeln oder sechsseitige Tafeln, welche bei 147° schmelzen. Spec. Gew. = 1,424. Es sublimirt unzersetzt. Es ist löslich in 1250 Thln. Wasser von 12,5° und in 45 Thln. kochenden Wassers; leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Reductionsmittel entsteht p. Phenylendiamin, durch Kochen mit conc. Alkalien wird p. Nitrophenol gebildet.

Die Salze (53) krystallisiren nur aus säurehaltiger Lösung und werden durch Kochen mit Wasser zerlegt.

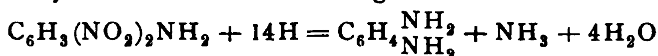
Das Chlorhydrat bildet grosse vier- oder sechsseitige Tafeln,
das Platindoppelsalz feine Nadeln.

Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, ist in zwei Modificationen bekannt.

1 o. o. Dinitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitroanisol (66) (Schmp. 116°) und auf Dinitrojodbenzol (33), (Schmp. 113,7). Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, goldglänzenden Blättern, welche bei 138° schmelzen. Unlöslich in Wasser, 1 Thl. wird bei 21° von 192 Thlen. Alkohol gelöst. Mit Aethylnitrit entsteht m. Dinitrobenzol. Acetylderivat schmilzt bei 197°.

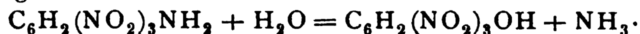
2. o. p. Dinitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$, entsteht aus den entsprechenden Dinitraniliden (59) (durch Einwirkungen von Salpetersäure auf die Anilide dargestellt) am besten aus Dinitracetanilid (60) $CH_3CONHC_6H_3(NO_2)_2$ (Schmp. 120) durch Behandlung mit Alkalien und durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitranisol (61) (Schmp. 86—87°) oder auf Bromdinitrobenzol (64) (Schmp. 65°). Grünlich gelbe, glänzende Tafeln, welche bei 182° (65) schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem. 1000 Thle. (88 §) Alkohols lösen bei 18° 5,8 Thle.

Es verbindet sich nicht mit Säuren. Durch Aethylnitrit entsteht m. Dinitrobenzol, durch Schwefelammonium wird Nitrophenylendiamin, durch Eisen und Essigsäure Phenylendiamin und Ammoniak gebildet.



$$C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + 14H = C_6H_4{NH_2 \atop NH_2} + NH_3 + 4H_2O$$

Trinitranilin. Pikramid, $C_6H_2(NO_2)_3\cdot NH_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak resp. kohlensaurem Ammoniak auf Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) (64) oder durch Erhitzen von Pikrinsäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak. Dasselbe krystallisirt in dicken gelben Platten mit blauem Flächenschimmer. Es schmilzt (67) bei 188°, ist schwer löslich in Aether, leichter in siedendem Alkohol und in Chloroform. Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften; beim Kochen mit Wasser oder Alkalien zeigt sie ein den Säureamiden analoges Verhalten und zerfällt in Pikrinsäure und Ammoniak:



$$C_6H_2(NO_2)_3NH_2 + H_2O = C_6H_2(NO_2)_3OH + NH_3.$$

Verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen (67) und Basen (68), z. B. mit Benzol und Anilin.

Chlornitranilin (69), $C_6H_3ClNO_2NH_2$, existirt in fünf isomeren Modifikationen. Durch salpetrige Säure werden 1 und 3 in p. Chlornitrobenzol, 2 und 5 in m. Chlornitrobenzol, 4 in o. Chlornitrobenzol übergeführt.

o. Chlornitranilin entsteht in zwei Modifikationen beim Nitriren von o. Chloracetanilid, Zersetzung des Chlornitracetanilid mit Natron und Umkrystallisiren aus Ligroin. Das am schwersten lösliche.

1. o. Chlor m. Nitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{5}{NO_2}$, bildetbei 117—118° schmelzende, gelbe Nadeln. Sein Acetylderivat schmilzt bei 153—154°.

2. o. Chlor p. Nitranilin ist nicht bekannt, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}$ Die Acetylverbindung schmilzt bei 139°.

2. m. Chlornitranilin, m. Chloracetanilid liefert beim Nitriren ebenfalls zwei Chlornitranilide.

3. m. Chlor o. Nitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, mit Wasserdämpfen flüchtig, krystallisirt in gelben bei 124—25° schmelzenden Nadeln. Es entsteht auch aus m. Dichlornitrobenzol (70) (Schmp. 33°) und o. Dinitrochlorbenzol (71) (Schmp. 39°) mit Ammoniak. Schmelzp. des Acetylderivats 115°.

4. m. Chlor p. Nitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NO_2}$, gelbe Blättchen, welche bei 156—157° schmelzen. Acetylverbindung schmilzt bei 141—142°.

5. p. Chlor o. Nitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, durch Nitriren von p. Chloracetanilid und Behandlung von p. Dichlornitrobenzol mit Ammoniak dargestellt, bildet bei 115° schmelzende orangerothe Nadeln.

Chlordinitranilin (70), $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, aus Dichlordinitrobenzol (Schmp. 104) und Chlordinitrophenolmethyläther (Schmp. 65,4) mit Ammoniak oder durch Einwirkung von Chlor auf o. o. Dinitranilin (Schmp. 138) dargestellt, bildet bei 144,7° schmelzende Nadeln.

Dichlornitranilin (72), $C_6H_2Cl_2NO_2NH_2$. — Neun Isomere.

1. o. o. Dichlor·p. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{Cl}$, citronengelbe bei 188° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 210°.

2. o. m. Dichlor-o. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, hellgelbe bei 162—163° schmelzende Nadeln.

3. o. m. Dichlor-o. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, hellgelbe bei 67—68° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 204—205°.

4. o. m. Dichlor-p. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{Cl}$, gelbe, bei 53° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 145—146°.

5. o. p. Dichlor-o. Nitranilin (290), $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, orangegelbe bei 100° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 188°.

6. m. m. Dichlor-o. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, gelbe bei 79° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 138—139°.

7. m. m. Dichlor-p. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{Cl}$, gelbe bei 170—171° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 222°.

8. m. p. Dichlor-o. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, gelbe bei 175° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 123—124°

9. p. m. Dichlor-o. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, gelbe bei 95—96° schmelzende Nadeln. Acetylderivat schmilzt bei 152—153°.

Dichlordinitranilin (72), $C_6H\cdot Cl_2(NO_2)_2NH_2$, durch Nitriren von m. p. Dichloracetanilid dargestellt, bildet bei 127—128° schmelzende, rothe Nadeln.

Acetylderivat schmilzt bei 245—246°.

Trichlor m. Nitranilin (290), $C_6HCl_3NO_2NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf m. Nitranilin. Gelbe, bei 98° schmelzende Nadeln.

Trichlornitranilin (72), $C_6HCl_3NO_2NH_2$, durch Nitriren von Trichloracetanilid (Siedep. 184—185°) gewonnen, bildet gelbe, bei 124 schmelzende Nadeln.

Acetylderivat schmilzt bei 193°.

Bromnitranilin, $C_6H_3BrNO_2NH_2$, drei Isomere.

1. o. Brom p. Nitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{4}{NO_2}$, durch Nitriren von o. Bromacetanilid (33) resp. Bromiren von p. Nitrobenzol (74) oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibromnitrobenzol (Schmp. 58,6°) dargestellt, bildet gelbe, bei 104,5° schmelzende Nadeln. Mit Acetylnitrit entsteht m. Bromnitrobenzol.

2. m. Brom o. Nitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht aus m. Dibromnitro-

benzol (33) (Schmp. 61,6° oder o. Dibromnitrobenzol (75) (Schmp. 56,4°) mit Ammoniak. Rothgelbe, bei 151,4° schmelzende Nadeln. Wird durch Aethylnitril in p. Bromnitrobenzol übergeführt.

3. p. Brom-o. Nitranilin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Nitriren (292) von p. Bromacetanilid oder durch Einwirkung von Ammoniak auf o. p. Dibromnitrobenzol (76) (Schmp. 84°) resp. Chlorbromnitrobenzol (75) (Schmp. 68,6°). Orangegelbe, bei 111,4° schmelzende Nadeln. Durch Aethylnitrit entsteht m. Bromnitrobenzol. Acetylderivat schmilzt bei 204°.

Bromdinitranilin, $C_6H_2Br(NO_2)_2NH_2$, drei Isomere.

1. Brom-o. p. Dinitranilin durch Bromiren des entsprechenden Dinitranilins (33) erhalten, bildet gelbe, bei 144° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Ammoniak auf p. Dibromdinitrobenzol (77a) (Siedep. 99—100°) und m. Dibromdinitrobenzol (75) entstehen zwei andere.

2. und 3. Bromdinitraniline, welche bei 160 und 178,4° schmelzen.

Dibromnitranilin, $C_6H_2Br_2(NO_2)NH_2$, drei Isomere. Durch Salpetrigsäureäther werden 1. und 2. in m. m. Dibromnitrobenzol übergeführt.

1. o. p. Dibrom-o. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Nitriren von o. p. Dibromacetanilid (73) und durch Bromiren von o. Nitranilin (33) und bildet orangegelbe, bei 127,3° schmelzende Nadeln.

2. o. o. Dibrom-p. Nitranilin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{Br}$, durch Einwirkung von Brom auf p. Nitranilin (78) und von Ammoniak auf Dibrom p. Nitranisol (33) (Schmp. 122°) dargestellt, bildet gelbe, bei 202,5° schmelzende Nadeln.

3. o. m. Dibromnitranilin (77b) entsteht aus dem bei 159° schmelzenden Dibromdinitrobenzol und Ammoniak. Rothe, bei 75° schmelzende Nadeln. Mit Salpetersäureäther entsteht o. (2) m. (5) Dibromnitrobenzol.

Tribromnitranilin, $C_6HBr_3NO_2NH_2$, drei isomere Modificationen.

1. $C_6H\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$. Durch Behandlung von m. Nitranilin (33) mit Brom. Grünlichgelbe, bei 102,5° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

2. $C_6H\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$ entsteht aus Tribromacetanilid (79) (Schmp. 232°) mit rauchender Salpetersäure. Gelbe, bei 214—215° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

3. $C_6H\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf m. Brom-o. Nitranilin (Schmp. 151,4°). Gelbe, bei 161,4° schmelzende Nadeln.

Chlorbromnitranilin (80), $C_6H_2ClBrNO_2NH_2$, durch Einwirkung von Brom auf p. Chlor o. Nitranilin dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 106,4° schmelzenden Nadeln.

Jodnitraniline, $C_6H_3JNO_2NH_2$, existirt in drei Modificationen.

1. Jod-p. Nitranilin (44) entsteht durch Einwirkung von Chlorjod (2 Mol.) auf p. Nitranilin (7 Mol.) neben wenig Dijod p. Nitranilin. Es krystallisirt aus heissem Wasser in kanariengelben Nadeln, welche bei 105,0° schmelzen.

2. p. Jodnitranilin (44) entsteht durch Behandlung von p. Jodacetanilid mit concentrirter Salpetersäure, und krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, bei 122° schmelzenden Nadeln.

3. m. Jod-o. Nitranilin (80), durch Erhitzen von o. p. Dijodnitrobenzol (Schmp. 168,4°) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, bildet grosse stahlblaue Blätter, welche bei 220° noch nicht schmelzen.

Dijodnitraniline, $C_6H_2J_2NO_2NH_2$.

Dijod-m. Nitranilin (44), durch Einwirkung von Chlorjod auf eine salzsaure Lösung von m. Nitranilin erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, bei 145,5° schmelzenden Nadeln.

Dijod-p. Nitranilin (44), kurze, hellgelbe Nadeln, welche im reflektirten Lichte blau erscheinen (Schmp. 243--244°).

Phenylendiamin, Diamidobenzol, $C_6H_4{NH_2 \atop NH_2}$ ist in drei isomeren Modifikationen bekannt. Zweisäurige Base.

o. Phenylendiamin bildet beim Erhitzen mit organischen Säuren unter Wasseraustritt sog. Anhydrobasen. Die Salze des

m. Phenylendiamins werden durch salpetrige Säure unter Bildung eines Azokörpers intensiv gelb gefärbt.

p. Phenylendiamin geht durch Oxydation in Chinon über.

o. Phenylendiamin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NH_2}$, zuerst von GRIESS durch Destillation von o. m. und m. p. Diamidobenzoësäure (81a) dargestellt, entsteht ausserdem durch Reduction von o. Dinitrobenzol (50) und o. Nitranilin mit Zinn und Salzsäure, so wie durch Behandlung von Brom- o. Nitranilin (292) mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam. Es krystallisirt aus Chloroform in farblosen, glänzenden Krystallen, welche bei 202—203° (292) schmelzen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid entstehen rubinrothe Nadeln des salzsauren Salzes einer neuen Base, $C_{12}H_{10}N_4$ (81a) oder $C_{24}H_{18}N_6O \cdot 2HCl$ (81b). Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird das in farblosen, bei 98,5° schmelzenden Nadeln krystallisirende Amidoazophenylen (84) $C_6H_5N_3$, erhalten. Trockenes Jodcyan bildet eine in gelben Nadeln krystallisirende Base, $C_{13}H_{12}N_4$, deren Salze violett bis dunkelblau gefärbt sind. Wird Orthophenylendiamin mit organischen Säuren (176) erhitzt, so entstehen unter Wasseraustritt Anhydrobasen; mit Aldehyden (86) werden Aldehydine, ebenfalls basische Substanzen gebildet. Die Salze des Orthophenylendiamins krystallisiren gut.

Das Chlorhydrat, $C_6H_4{NH_2HCl \atop NH_2HCl}$ bildet grosse strahlenförmig vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in braunrothen Nädelchen.

Chlor- o. Phenylendiamin (239), $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot Cl$, entsteht durch Reduction des bei 39° schmelzenden Chlor- o. Dinitrobenzols. Krystallisirt aus Wasser in kleinen, bei 72° schmelzenden Blättchen.

o. p. Dichlor- o. Phenylendiamin, $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NH_2}$, durch Reduction des bei 100° schmelzenden o. Nitrodichloranilins erhalten, bildet bei 60,5° schmelzende Nadeln.

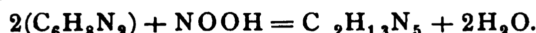
p. Brom- o. Phenylendiamin (83), $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{Br}$, durch Reduction von p. Brom- o. Nitranilin (Schmp. 115°) dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 63° schmelzenden Nadeln. Einsäurige Base.

Das Chlorhydrat, $C_6H_3Br{NH_2HCl \atop NH_2}$, bildet farblose Nadeln.

m. Phenylendiamin $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{3}{NH_2}$ wurde bereits 1844 von ZININ durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Metadinitrobenzol dargestellt und unter der Bezeichnung Semibenzidam beschrieben. Dasselbe entsteht: 1. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Metadinitrobenzol (88) (Schmp. 72°) o. o. und o. p. Dinitro-

benzoësäure (87, 90) (Schmp. 179° und 202°) in letzterem Falle unter Abspaltung von Kohlensäure, 2. Durch Destillation der salzsauren m. m. Diamidobenzoësäure (87) mit Aetzbaryt. Ausserdem wurde die Base in den bei der Anilinfabrikation (91) als Nebenprodukt auftretenden höher siedenden Oelen aufgefunden. Zur Darstellung wird am besten Metadinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure reducirt, das auf gewöhnlichem Wege dargestellte salzsaure Salz mit Aetzbaryt zusammengerieben und die auf dem Wasserbade getrocknete Masse aus Verbrennungsröhren destillirt. Die Base wird sofort rein erhalten. m. Phenylendiamin bildet eine farblose krystallinische Masse, welche bei 63° schmilzt und bei 276—77° siedet. Dasselbe bleibt geschmolzen oft längere Zeit flüssig.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m. Phenylendiamin entsteht als Hauptprodukt Triamidoazobenzol, $\frac{C_6H_3(NH_2)_2}{C_6H_4(NH_2)}N_2$, dessen salzsaures Salz das sog. Phenylenbraun ist.



$$2(C_6H_8N_2) + NOOH = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O.$$

Wird m. Phenylendiamin zu der verdünnten Lösung eines Diazobenzolsalzes (177, 178) gesetzt, so entsteht ein Salz des Diamidoazobenzols, $C_6H_3\frac{(NH_2)_2}{C_6H_5}N_2$, als blutrother Niederschlag. (Siehe Chrysoidin, Art. Farbstoffe.)

Durch Einwirkung von Chlorcyan (93) wird eine basische Verbindung, wahrscheinlich eine dem Melanilin analoge Phenylenbase erhalten. Beim Erhitzen mit Methylalkohol und Salzsäure geht das m. Phenylendiamin in Tetramethyl-m. Phenylendiamin über (94). Die Salze des Metaphenylendiamin krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $C_6H_4\frac{NH_2HCl}{NH_2HCl}$, bildet compacte Krystalle; das Platindoppelsalz glänzende Nadeln.

Chlor-m. Phenylendiamin, $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Cl}$, entsteht aus o. p. Dinitrochlorbenzol (Schmp. 50°) mit Zinn und Salzsäure. Bei 86° schmelzende Nadeln.

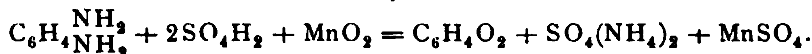
Nitro-m. Phenylendiamin (93), $C_6H_3NO_2\frac{NH_2}{NH_2}$, entsteht durch gelindes Erwärmen von Nitrodiacetophenylendiamin (Schmp. 246°) mit Natronlauge auf dem Wasserbade; bei stärkerem Erhitzen bildet sich Nitro-o. Amidophenol. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schön rothgelb gefärbten Prismen, welche bei 161° schmelzen.

Chlornitro-m. Phenylendiamin (95), $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Cl}$, analog der Bromverbindung aus Nitrotrichlorbenzol (Schmp. 68°) dargestellt, krystallisirt in rothen Nadeln, welche bei 192—194° schmelzen.

Bromnitro-m. Phenylendiamin (80), $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Br}$, durch Erhitzen von Nitrotribrombenzol (Schmp. 125,1°) mit alkoholischem Ammoniak auf 170—180° dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvoll orangerothen, goldglänzenden Nadeln, welche bei 150° noch nicht schmelzen, und bei 163° anfangen zu erweichen. Mit Aethylnitrit entsteht p. Nitrobrombenzol.

p. Phenylendiamin, $C_6H_4\underset{1}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$, entsteht: 1. Durch trockne Destillation von o. m. Diamidobenzoësäure (90), 2. durch Reduction von p. Dinitrobenzol (55); von p. Nitranilin (98) von p. Nitraniliden (46, 170) und von Dinitranilin (96) (Schmp. 175°) in letzterem Falle unter Abspaltung von Ammoniak, 3. durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitroazobenzol (97) bei 100° im Rohr. 4. neben Diamidodiphenylamin (s. d.) durch anhaltende Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Anilinschwarz (99). Zur Darstellung wird am besten Paranitranilin mit Zinn und Salzsäure reducirt und das auf ge-

wöhnlichem Wege dargestellte salzsaure Salz, trocken, mit entwässertem kohlensaurem Kali gemengt, der Destillation unterworfen. Das p. Phenylendiamin bildet farblose Tafeln (46), welche bei 140° schmelzen und bei 267° sieden. Durch Oxydationsmittel z. B. Braunstein und Schwefelsäure wird die Base in Chinon übergeführt; wenige Milligrm. geben bereits ein Sublimat dieses Körpers,



$$C_6H_4{}^{NH_2}_{NH_2} + 2SO_4H_2 + MnO_2 = C_6H_4O_2 + SO_4(NH_4)_2 + MnSO_4.$$

Durch Einwirkung von Chlorkalk (101, 102) entsteht eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung. $C_6H_4N_2Cl_2$ (vielleicht Chinondichlorimid, $C_6H_4{}^{NCl}_{NCl}$), welche unter dem Einfluss von Salzsäure in eine bei 218° schmelzende Substanz, $C_6H_4Cl_4N_2$, (Tetrachlor-p. Phenylendiamin, $C_6Cl_4{}^{NH_2}_{NH_2}$), übergeht. Letztere wird durch Salpetersäure in Chloranil umgewandelt.

In trocknem Zustand mit Jodcyan (85) behandelt, liefert p. Phenylendiamin einen in gut ausgebildeten, gelben Nadeln krystallisirenden Körper.

Durch successive Behandlung (100) des salzsauren p. Phenylendiamins mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid erhält man das salzsaure Salz einer Base, $C_{24}H_{20}N_6S_2$, in Form grüner kantharidenglänzender Krystalle. Die übrigen Salze sind ebenfalls grün gefärbt.

Ameisensäure (103) wirkt auf p. Phenylendiamin unter Bildung einer unkrystallinischen, bei 203,5—204° schmelzenden, violett gefärbten Formylverbindung ein.

Das salzsaure p. Phenylendiamin, $C_6H_4{}^{NH_2HCl}_{NH_2HCl}$, bildet in Wasser leicht, in Salzsäure fast unlösliche Prismen, das Platindoppelsalz leicht lösliche hellgelbe Blättchen.

Dichlor- p. Phenylendiamin (294), $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{Cl}$, entsteht aus p. Nitrodichloranilin (Schmp. 188°) mit Zinn und Salzsäure. Glänzende, bei 123,5° schmelzende Nadeln.

Nitro-p. Phenylendiamin, $C_6H_3NO_2{}^{NH_2}_{NH_2}$, durch Behandlung von Dinitranilin (104) mit Schwefelammonium und durch Erhitzen von Nitrodiacetparaphenylendiamin (98) (Schmp. 184°) mit Natronlauge dargestellt, bildet dunkelrothe, bei 195° schmelzende Nadeln. Einsäurige Base, deren Salze durch Wasser und Alkohol zersetzt werden.

Dinitro-p. Phenylendiamin (98), $C_6H_2(NO_2)_2{}^{NH_2}_{NH_2}$, durch Erwärmen von Dinitroaceto-p. Phenylendiamin (Schmp. 258°) mit alkoholischem Ammoniak auf 150° dargestellt, bildet rothe Nadeln. Schmelzp. 294°. Einsäurige Base, welche ebenfalls in Natronlauge löslich ist, und beim Kochen damit in Dinitrodioxybenzol übergeht.

Bromnitro-p. Phenylendiamin (80), $C_6H_2\underset{1}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{NO_2}$, aus Nitrotribrombenzol (Schmp. 93,5°) mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in pyramidalen, bei 156° schmelzenden Nadeln. Giebt mit Amylnitrit p. Nitrobrombenzol.

Phenylenderivate unbekannter Constitution.

Dinitrophenylendiamin (106), $C_6H_2(NO_2)_2{}^{NH_2}_{NH_2}$, entsteht durch Erhitzen von Trinitranilin mit alkoholischem Schwefelammonium auf 130°. Lange rothe Nadeln, welche bei 210—211° schmelzen. Es ist in Wasser löslich, leichter in

Eisessig und Alkohol. Das salzsaure Salz ist sehr unbeständig. Das Acetylderivat bildet feine, gelbe, bei 245—246° schmelzende Nadeln.

Bromdinitrophenylendiamin (80), $C_6H(NO_2)_2Br{NH_2 \atop NH_2}$, durch Erhitzen von Dinitrotribrombenzol (Schmp. 135,5°) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, bildet chamoisgelbe, dem Chloranil ähnliche Täfelchen, welche fast unlöslich in Alkohol sind. Durch alkoholisches Kali entsteht in der Kälte das Salz eines Dinitrobromamidophenols, in der Wärme dasjenige eines Dinitrobromdioxybenzols.

Triamidobenzol, $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$, ist in zwei Modificationen bekannt.

1. Triamidobenzol (105), $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NH_2}$. Zur Darstellung wird bei 100° getrocknete Triamidobenzoësäure mit der acht- bis zehnfachen Menge Glaspulver destillirt, und das durch Erwärmen auf 100° vom Wasser befreite Produkt nochmals durch Destillation gereinigt. Die Base scheidet sich aus Wasser, Alkohol und Aether als krystallinische bräunliche Masse ab. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Alkalien in Gestalt von kleinen Tropfen abgeschieden, welche bald in rhombische und sechsseitige Täfelchen umgewandelt werden. Sie schmilzt unter vorhergehender Erweichung bei 203°, und siedet bei 330° (corr. 336°). Die wässerige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Zweisäurige Base.

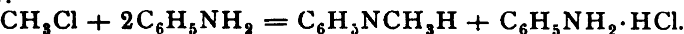
Das Chlorhydrat, $C_6H_3(NH_2)_3 2HCl$, bildet farblose glänzende Nadeln.

2. Triamidobenzol (107), $C_6H_3\underset{1}{NH_2}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$, durch Behandlung von Dinitroanilin (Schmp. 182°) mit Zinn und Salzsäure dargestellt, der ersten Verbindung sehr ähnlich, ist krystallinisch und färbt sich an der Luft dunkel. Siedep. 340°. Das Sulfat, $C_6H_3(NH_2)_3SO_4H_2$, ist ein hellgraues, undeutlich krystallinisches Pulver.

Nach GAUHE und LAUTEMANN entsteht durch Reduction von Pikrinsäure ebenfalls Triamidobenzol, während nach HEINTZEL Triamidophenol gebildet wird. (Siehe Phenole.)

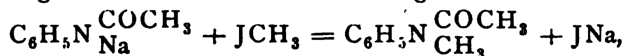
Anilinderivate mit einwerthigen Alkoholradikalen.

Methylanilin, $C_6H_5N{CH_3 \atop H}$, entsteht 1. durch Einwirkung (108) von Chlor-, Brom- oder Jodmethyl auf Anilin, und zwar neben Dimethylanilin und einem Anilinsalze:

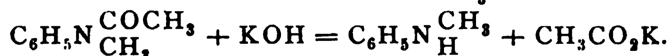


$$CH_3Cl + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5NCH_3H + C_6H_5NH_2 \cdot HCl.$$

2. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Acetanilidnatrium (113) und Zersetzung des gebildeten Produktes mit Kalilauge:

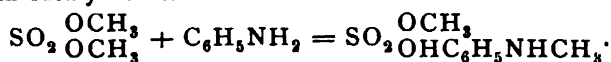


$$C_6H_5N{COCH_3 \atop Na} + JCH_3 = C_6H_5N{COCH_3 \atop CH_3} + JNa,$$



$$C_6H_5N{COCH_3 \atop CH_3} + KOH = C_6H_5N{CH_3 \atop H} + CH_3CO_2K.$$

3. Durch Erhitzen von salzsaurem Anilin (109, 110, 111, 112, 300) mit Methylalkohol auf 235—240° ebenfalls neben Dimethylanilin. 4. Durch Erhitzen von Chlorammonium, Anilin und Methylalkohol auf 300°. 5. Durch Einwirkung von Methylsulfat auf Anilin (116). Beide Substanzen vereinigen sich zu methylätherschwefelsaurem Methylanilin:



$$SO_2{OCH_3 \atop OCH_3} + C_6H_5NH_2 = SO_2{OCH_3 \atop OHC_6H_5NHCH_3}.$$

Zur Darstellung des Methylanilins nach 1. wird überschüssiges Anilin (2 Mol.) in ätherischer Lösung mit dem Halogenäther (1 Mol.) zusammengebracht und das Gemisch einige Tage sich

selbst überlassen. Bei Anwendung von Chlormethyl wird die grösste Ausbeute (45 §) an Monoverbindung erhalten. Zur Darstellung nach 3. werden 40 Thle. salzsaures Anilin, 60 Thle. Anilin und 35 Thle. Methylalkohol zunächst zwei Stunden auf 200°, dann zehn Stunden auf 235—240° erhitzt, wobei 30 Thle. Monomethylanilin und 45 Thle. Dimethylanilin gebildet werden. Zur Trennung dieses Gemenges sind verschiedene Methoden vorgeschlagen. Nach HOFMANN wird dasselbe zur Abscheidung des Anilins zunächst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwerlösliche Anilinsalz von Zeit zu Zeit mittelst Filtration durch Leinewand entfernt und die Operation so oft wiederholt, bis das Filtrat durch Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. Aus dem Filtrat werden die Methylbasen durch Alkalien gefällt und nach dem Trocknen mit Chloracetyl behandelt. Die Acetylverbindung des Methylanilins, $C_6H_5N{CH_3 \atop COCH_3}$, scheidet sich in Krystallen ab, während das salzsaure Salz des Dimethylanilins, welches keine Acetylverbindung zu bilden vermag, durch Wasser in Lösung geht. Die wässerige Mutterlauge des Methylacetanilids liefert nach dem Eindampfen, durch Ausschütteln mit Aether noch erhebliche Mengen des Anilids. Letzteres wird zur Ueberführung in Methylanilin am besten durch Kochen mit Salzsäure zerlegt. Das Acetylchlorid lässt sich nach neueren Angaben von HOFMANN durch Acetanhydrid ersetzen. Das durch Anwendung desselben entstehende Gemisch von Methylacetanilid und Dimethylanilin wird auf 190—200° erhitzt, wobei die Dimethylbase überdestillirt, während das Anilid grösstentheils zurückbleibt. Durch wiederholte Destillation gelingt die vollständige Trennung. NÖLTING und BOASSON (112) behandeln das Gemenge des Anilin und der beiden Methylbasen in concentrirter saurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron, wobei Anilin als Diazobenzolchlorid und Dimethylanilin als salzsaures Nitrosodimethylanilin in Lösung bleiben, während das als Oel sich abscheidende Nitrosomethylanilin, $C_6H_5N{CH_3 \atop NO}$, der Flüssigkeit durch Aether entzogen und durch Reductionsmittel in Monomethylanilin übergeführt wird.

Das Monomethylanilin bildet ein in Wasser wenig lösliches Oel, welches dem Anilin sehr ähnlich ist. Es siedet (300) bei 192°. Durch Erhitzen seines Chlorhydrats auf 335° geht es in das isomere Paratoluidinchlorhydrat, $C_6H_4{NH_2 \atop CH_3}$, HCl, über. Mit Salzsäure erhitzt entsteht Methylchlorid und Anilin. Die Salze des Monomethylanilins krystallisiren meist schlecht. Das methylschwefelsaure Salz bildet grüngelbe Nadeln.

Nitrosomethylanilin (113, 118), $C_6H_5N{CH_3 \atop NO}$, durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Methylanilin dargestellt, bildet ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, welches durch Zinn und Salzsäure in Methylanilin umgewandelt wird.

Monobrommethylanilin (117), $C_6H_4BrNHCH_3$, wird durch Reduction von Nitrosobrommethylanilin, $C_6H_4BrN{CH_3 \atop NO}$, dargestellt. Es schmilzt bei 11° und siedet unzersetzt bei 259—260°. Beim Erhitzen über den Siedepunkt geht das Monobrommethylanilin in einen dem Fuchsin ähnlichen Farbstoff über. Das Acetylderivat schmilzt bei 99°.

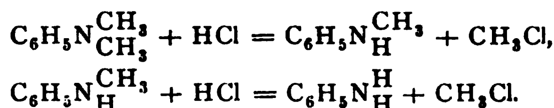
Nitrosobrommethylanilin (117), $C_6H_4BrN{CH_3 \atop NO}$, entsteht neben Nitrodimethylanilin bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Bromdimethylanilin (Schmp. 55°). Es krystallisirt aus Alkohol in langen büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 74° schmelzen.

Dimethylanilin, $C_6H_5N{CH_3 \atop CH_3}$. Die wichtigsten Darstellungsmethoden der Base wurden schon unter Methylanilin besprochen. Vollkommen reines Dimethylanilin lässt sich leicht durch Destillation von Trimethylphenylammoniumoxydhydrat oder trocknem Trimethylphenylammoniumjodür (119) im Salzsäurestrom darstellen.

Das Dimethylanilin wird im grossen durch Erhitzen von salzsaurem Anilin

mit Methylalkohol gewonnen und dient zur Fabrikation verschiedenartiger Farbstoffe. Das Handelsprodukt enthält häufig Monomethylanilin, wenn auch nur in geringen Mengen.

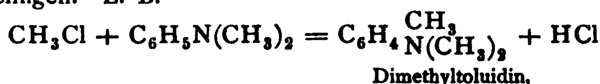
Dimethylanilin siedet bei 192° und wird in der Kälte vollständig fest. Spec. Gew. 0,9553. Es verbindet sich mit Säuren; die Salze sind jedoch meist nicht krystallisationsfähig. Von den zahlreichen Umwandlungen des Dimethylanilins mögen die wichtigsten hervorgehoben werden. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom (181) zerfällt die Base in Anilin und Chlormethyl nach folgenden Gleichungen:



$$C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} + HCl = C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H} + CH_3Cl,$$

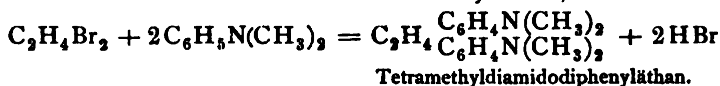
$$C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H} + HCl = C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H} + CH_3Cl.$$

Durch Oxydationsmittel entstehen blauviolette Farbstoffe, welche fabrikmässig dargestellt werden. Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure wirken auf Dimethylanilin, welches sich in geeigneten Lösungsmitteln befindet, unter Bildung von Substitutionsprodukten ein. Beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr entsteht Naphtalin, neben einem blauvioletten Farbstoff. Salpetrigsäureäther bildet Nitrosodimethylanilin. Durch Stickoxyd entstehen verschiedene Condensationsprodukte. Wird Dimethylanilin mit Haloidkohlenwasserstoffen der Fettreihe, oder mit solchen der aromatischen Reihe, welche die Halogene in den Seitenketten enthalten, bei Gegenwart von Zinkstaub, oder Aluminiumchlorid erhitzt, so tritt Wasserstoff des aromatischen Kerns als Haloidwasserstoff aus, während sich die Reste vereinigen. Z. B.



$$CH_3Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{N(CH_3)_2} + HCl$$

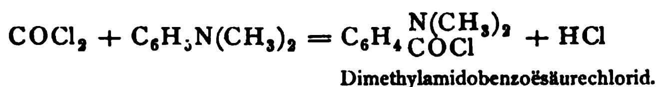
Dimethyltoluidin,



$$C_2H_4Br_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4N(CH_3)_2}{C_6H_4N(CH_3)_2} + 2HBr$$

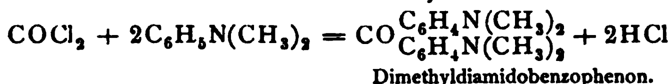
Tetramethyldiamidodiphenyläthan.

Auf einem analogen Vorgang beruht die Bildung von Malachitgrün bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin. In ganz ähnlicher Weise, ebenfalls unter Austritt von Chlorwasserstoff, wirken Säurechloride auf die Base ein, z. B.



$$COCl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)_2}{COCl} + HCl$$

Dimethylamidobenzoësäurechlorid.



$$COCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4N(CH_3)_2}{C_6H_4N(CH_3)_2} + 2HCl$$

Dimethyldiamidobenzophenon.

Wird Dimethylanilin bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln mit Benzoësäure erhitzt, so entsteht Dimethylamidobenzophenon. $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_4N(CH_3)_2}$. Phtalylchlorid liefert das Pthaleïn des Dimethylanilins. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd wird unter Wasseraustritt Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{(C_6H_4N(CH_3)_2)_2}$, gebildet. Aehnliche Körper entstehen aus anderen Aldehyden, z. B. Cuminol oder Furfurol. Auch Aceton vereinigt sich bei Gegenwart von Chlorzink unter Wasseraustritt mit 2 Mol. Dimethylanilin zu der Base $C\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{(C_6H_4N(CH_3)_2)_2}$.

Die Salze des Dimethylanilins sind grösstentheils leicht löslich und meist nicht krystallisationsfähig. Das Platindoppelsalz (300), $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet rothgelbe Tafeln oder rubinrothe Säulen. Das ferroncyanwasserstoffsaure Salz (282) bildet in Wasser schwer lösliche Blättchen. Durch Einwirkung von wässrigem Quecksilberchlorid (120) auf alkoholisches Dimethylanilin entstehen zwei gut krystallisirende Doppelsalze, $Hg_2OCl_2(C_6H_5N(CH_3)_2$, schwer lösliche Nadeln, und $HgCl_2[C_6H_5N(CH_3)_2HCl]_2$, in Wasser leichter lösliche, bei 149° schmelzende Tafeln.

Monochlordimethylanilin (121), $C_6H_4ClN{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}$, entsteht neben einem zwei- und dreifach gechlorten Produkt bei der Einwirkung von Chlor auf Dimethylanilin. Stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 210° siedet.

Dichlordimethylanilin (121), $C_6H_3Cl_2N{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}$, ist ebenfalls eine stark lichtbrechende bei 234° siedende Flüssigkeit.

Trichlordimethylanilin (121), $C_6H_2Cl_3N{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}$, farblose Nadeln. Es schmilzt bei 32° und siedet bei 257°. Die Base bildet krystallinische Salze.

Monobromdimethylanilin, $C_6H_4BrN{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}$.

m. Bromdimethylanilin (117), aus m. Bromanilin und Jodmethyl dargestellt, schmilzt bei 11° und siedet bei 259° unzersetzt. Mit Jodmethyl entsteht ein bei 185° schmelzendes Jodmethylat.

p. Bromdimethylanilin entsteht durch Erhitzen von Parabromanilin (122) mit Jodmethyl und durch Einwirkung von Brom (115) auf eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, welche bei 55° schmelzen. Der Siedep. liegt bei 264°. Die Salze sind sehr zerfliesslich. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 188° wird Naphtalin gebildet (182).

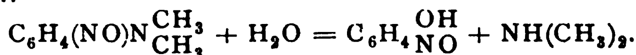
Monojodimethylanilin, $C_6H_4J{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}$, entsteht durch Vermischen der Lösungen von Jod und Dimethylanilin (115), in Schwefelkohlenstoff und durch Einwirkung von Jodcyan auf Dimethylanilin. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättern, welche bei 79° schmelzen, und bildet ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz. Wird die Base ein wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht fast momentan unter lebhafter Reaction eine dunkle in Alkohol mit prachtvoll violetter Farbe lösliche Masse, welche vielleicht das Trijodhydrat des Tetramethylrosanilins darstellt.

Nitrosodimethylanilin (128, 129, 130, 148), $C_6H_4NON{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Salpetrigsäureamyläther auf salzsaures Dimethylanilin.

Zur Darstellung löst man 200 Thle. Dimethylanilin in 500 Thlen. conc. Salzsäure und 1000 Thlen. Wasser und setzt allmählich die berechnete Menge Kaliumnitrit zu. Nach einiger Zeit scheiden sich Nadeln von salzsaurem Nitrosodimetylanilin ab, welche, sobald ihre Menge nicht mehr zunimmt, auf ein Luftpumpenfilter gebracht und mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen werden. Das Salz wird darauf in Wasser suspendirt mit kohlensaurem Natron versetzt, und die abgeschiedene Base mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in Krystallen ab.

Das Nitrosodimethylanilin krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in smaragdgrünen, wohlausgebildeten, durchsichtigen Krystallen, welche wahrscheinlich dem triklinen System angehören. Es schmilzt bei 85,5° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Durch Kochen mit Natronlauge zerfällt die Nitrosobase in Nitrosophenol und Dimethylamin:



$$C_6H_4(NO)N{CH_3 \atop CH_3} + H_2O = C_6H_4{OH \atop NO} + NH(CH_3)_2.$$

Durch Oxydationsmittel geht sie in Nitrodimethylanilin, durch Reductionsmittel in Dimethyl-p. Phenylendiamin über.

Die Salze, durch Zusatz von Säuren zu der ätherischen Lösung der Base dargestellt, krystallisiren gut. Sie sind meist gelb bis braunroth gefärbt. Das salzsaure Salz bildet schöne gelbe, das neutrale, oxalsaure Salz braunrothe, das saure gelbe Krystalle.

Nitrosodimethylanilin zeigt grosse Neigung mit anderen Körpern, z. B. mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen, Additionsprodukte zu bilden.

Das Nitrosodimethylanilin-Benzol, $(C_6H_4NON(CH_3)_2)\cdot C_6H_6$, bildet dunkelgrüne Krystalle.

Das Nitrosodimethylanilin-Anilin, $\left(C_6H_4(NO)N{CH_3 \atop CH_3}\right)_2 \cdot C_6H_5NH_2$, durch gelindes Erhitzen von gleichen Theilen Anilin und Nitrosodimethylanilin mit der fünffachen Menge Alkohols dargestellt, krystallisirt aus Benzol in dunkelstahlblauen, in durchfallendem Licht chromgrünen, monoklinen Prismen.

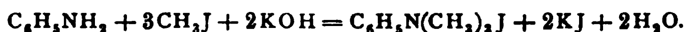
p. Nitrodimethylanilin, $C_6H_4NO_2N{CH_3 \atop CH_3}$, entsteht durch allmählichen Zusatz der theoretischen Menge Salpetersäure (115) zu Dimethylanilin, welches in der 10—12fachen Menge Eisessig gelöst ist. Durch Fällen mit Wasser und Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle werden gelbe Nadeln erhalten, welche von einer in Alkohol schwer, in Benzol leichter löslichen rothen Substanz ohne Mühe zu trennen sind. Die Nitroverbindung bildet stahlblau glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 162° schmelzen. Sie ist ohne basische Eigenschaften. Durch Oxydation (123, 124) von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit übermangansaurem Kali und durch Erhitzen von Trimethylamin (299) mit Nitrochlorbenzol entsteht dasselbe Produkt.

Dinitrodimethylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2N{CH_3 \atop CH_3}$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure (115) auf eine Lösung von 1 Thl. Dimethylanilin in 6—7 Thlen. Eisessig. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 77° schmelzen. Durch Kochen von Mononitrodimethylanilin mit verdünnter Salpetersäure entsteht nach SCHRAUBE ein bei 73,5° schmelzendes Dinitroprodukt.

o. p. Dinitrodimethylanilin (125), $C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NO_2 & (4)\end{matrix}$, entsteht neben geringen Mengen eines isomeren Produktes durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (10 Thle. Dimethylanilin, 110 Thle. Salpetersäure, 110 Thle. Wasser) in der Kälte auf Dimethylanilin. Es wird aus Benzol in prachtvollen Krystallen erhalten, welche bei 87° schmelzen. Mit Kalilauge entsteht Dimethylanilin und o. p. Dinitrophenolkalium.

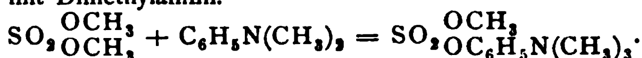
Pentanitrodimethylanilin, $C_6(NO_2)_5N{CH_3 \atop CH_3}$, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α- und β-Naphtyldimethylamidophenylsulfon (127) resp. auf Diphenyldimethylamidosulfon (126) dargestellt, bildet bei 127° schmelzende Krystalle.

Trimethylphenylammoniumoxydhydrat, $C_6H_5N(CH_3)_3\cdot OH$. Das Jodür der Ammoniumbase entsteht durch direkte Vereinigung von Dimethylanilin mit Jodmethyl (131), welche unter heftiger Reaction erfolgt. Es wird am besten durch Einwirkung von Jodmethyl (133) auf Anilin bei Gegenwart einer wässrigen Lösung von Aetzkali dargestellt.



$$C_6H_5NH_2 + 3CH_3J + 2KOH = C_6H_5N(CH_3)_3J + 2KJ + 2H_2O.$$

Beim Behandeln der wässrigen Lösung des Jodürs mit Silberoxyd entsteht eine Lösung des Hydrats, aus welcher durch Eindampfen im luftleeren Raum die Base als stark alkalische, zerfliessliche Masse erhalten wird. Sie schmeckt bitter, beim Erhitzen zerfällt sie in Dimethylanilin, Wasser und andere Produkte. Das Jodür krystallisirt gut, das chromsaure Salz bildet prachtvolle Prismen, das methylätherschwefelsaure Salz (132) sternförmig vereinigte lange Nadeln. Es entsteht durch Zusammenbringen von Methylsulfat mit Dimethylanilin.

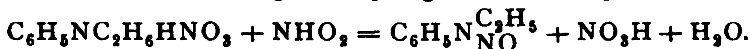


$$SO_2{}^{OCH_3}_{OCH_3} + C_6H_5N(CH_3)_2 = SO_2{}^{OCH_3}_{OC_6H_5N(CH_3)_3}.$$

Das Jodür zerfällt beim Kochen mit conc. Kalilauge in Dimethylanilin, Methylalkohol und Jodwasserstoff. Aus m. und p. Bromanilin (117, 122) und Jodmethyl entstehen die entsprechenden Jodüre des Trimethylbromphenylammoniumhydrats. Sie sind beide krystallinisch.

Aethylanilin, $C_6H_5N{}^{C_2H_5}_{H}$, entsteht durch Einwirkung von Bromäthyl auf Anilin (108), durch Erhitzen von Alkohol mit salzsaurem Anilin (300) und durch Einwirkung von Aethylsulfat auf Anilin (116). Die Base ist ein farbloses, starklichtbrechendes Oel, welches bei 202—204° siedet (300). Spec. Gew. = 0,954 bei 18°. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Aethylamin; beim Durchleiten durch glühende Röhren wird neben anderen Produkten Indol gebildet. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Das Chlorhydrat bildet grosse Tafeln, das Platindoppelsalz lange, gelbe Nadeln. Die Acetylverbindung (300) bildet monokline Säulen, welche bei 54,5° schmelzen.

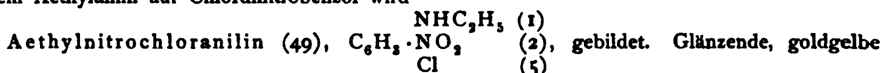
Nitrosoäthylanilin (134), $C_6H_5N{}^{C_2H_5}_{NO}$, entsteht neben Salpetersäure-Diazobenzol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Aethylanilin.



$$C_6H_5NC_2H_6HNO_3 + NHO_2 = C_6H_5N{}^{C_2H_5}_{NO} + NO_3H + H_2O.$$

Es bildet ein schwach gelblich gefärbtes, bittermandelartig riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, und nicht unzersetzt destillirbar ist. Durch Reductionsmittel wird Aethylanilin regenerirt, oder Aethylphenylhydrazin gebildet.

Aethyl-p. Chlor und p. Bromanilin (108) entstehen aus Bromäthyl und dem entsprechenden Chlor- und Bromanilin, beide sind Flüssigkeiten. Durch Einwirkung von alkoholischem Aethylamin auf Chlordinitrobenzol wird



Aethylnitrochloranilin (49), $C_6H_3 \cdot {}^{NHC_2H_5\ (1)}_{NO_2\ (2)}{}_{Cl\ (5)}$, gebildet. Glänzende, goldgelbe Nadeln, welche bei 83—84° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether.

Nitroäthylanilin (301) entsteht durch Kochen von Aethylacetnitranilid (durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Acetverbindung dargestellt) mit Kalilauge. Krystallisirt aus Alkohol in grossen Säulen, welche bei 95—95,5° schmelzen.

Diäthylanilin (108), $C_6H_5N{}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$, durch Behandlung von Aethylanilin mit einem grossen Ueberschuss von Bromäthyl, der durch Erhitzen von Triäthyl phenylammoniumoxydhydrat dargestellt, ist ein farbloses Oel, welches bei 211—211,5° siedet (300). Durch Einwirkung von Benzotrichlorid entsteht ein grüner Farbstoff. Beim Durchleiten durch glühende Röhren wird Indol gebildet. Das bromwasserstoffsaure Salz bildet vierseitige Tafeln, das salzsaure Platindoppelsalz gelbrothe Nadeln.

Diäthylchloranilin (108), $C_6H_4ClN(C_2H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von Aethylchloranilin mit Bromäthyl.

Nitrosodiäthylanilin (136), $C_6H_4(NO)N{C_2H_5 \atop C_2H_5}$, wird analog der Methylverbindung dargestellt. Es krystallisirt aus Aether in grossen, grünen Prismen, welche bei 84° schmelzen und höher erhitzt, zersetzt werden. Es ist leicht löslich in Alkohol oder Aether, schwer in Wasser. Seine gelb gefärbten Salze sind leichter löslich, als diejenigen der Methylverbindung. Mit Anilin, Phenol etc. entstehen Additionsproducte; durch Behandlung mit Natronlauge wird Nitrosophenol und Diäthylamin erzeugt.

Methyläthylanilin (108), $C_6H_5N{CH_3 \atop C_2H_5}$, durch mehrtägiges Erhitzen von Jodmethyl mit Aethylanilin auf 100° dargestellt, ist ein dem Methylanilin ähnlich riechendes Oel.

Triäthylphenylammoniumoxydhydrat (137), $C_6H_5N(C_2H_5)_3OH$. Das Jodür, welches durch Erhitzen von Jodäthyl mit Diaethylanilin auf 100° dargestellt wird, bildet beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd die freie Base. Dieselbe wird durch Destillation in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser zerlegt.



$$C_6H_5N(C_2H_5)_3OH = C_6H_5N(C_2H_5)_2 + H_2O + C_2H_4.$$

Die Salze krystallisiren gut. Das salzsaure Platindoppelsalz ist ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, amorpher, gelber Niederschlag.

Dimethyläthylphenylammoniumoxydhydrat (116). Das ätherschwefelsaure Salz, durch Erhitzen von Aethylsulfat mit Dimethylanilin in Benzollösung dargestellt, bildet schuppenähnliche Krystalle.

Amylanilin (108), $C_6H_5NHC_5H_{11}$, das Bromhydrat entsteht durch Einwirkung von Bromamyl auf Anilin schon in der Kälte. Die Base ist ein bei 258° siedendes Oel, welches in der Kälte nach Rosen riecht. Die gut krystallisirenden Salze der Oxalsäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure sind schwer löslich. Diamylanilin, $C_6H_5N(C_5H_{11})_2$, das Bromhydrat, durch Erhitzen von Amylanilin mit überschüssigem Bromamyl dargestellt, liefert durch Zersetzung mit Alkalien die bei 280° siedende Base. Salze schwer löslich.

Methylamylanilin, $C_6H_5N{CH_3 \atop C_5H_{11}}$, entsteht neben Wasser und Aethylen bei der Destillation von Methylaethylamylphenylammoniumoxydhydrat (137) und neben Trimethylphenylammoniumbromid durch 20stündiges Erhitzen von 1 Mol. Bromamyl mit (139) 2 Mol. Dimethylanilin auf 150—160°. Bei 257° siedendes Oel. Spec. Gew. = 0,906 bei 20°. Aethylamylanilin (108), $C_6H_5N{C_2H_5 \atop C_5H_{11}}$, aus Aethylanilin und Bromamyl gewonnen, ist ein bei 262° siedendes Oel. Das Bromhydrat zerfällt bei der Destillation in Bromamyl und Aethylanilin:

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat (137), $C_6H_5N(CH_3 C_2H_5C_5H_{11})OH$. Das Jodür, weisse Krystalle, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylamylanilin: Die Base zerfällt, wie bereits angeführt, bei der Destillation.

Cetylanilin (140), $C_6H_5N{C_{16}H_{33} \atop H}$, aus Jodcetyl und Anilin dargestellt, krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, welche bei 42° schmelzen. Unlöslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol und Aether. Salze krystallisiren gut. Dicetylanilin, welches nur schwer rein darzustellen ist, gleicht dem Cetylanilin.

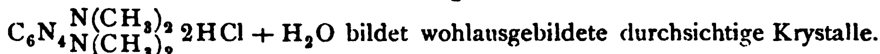
Allylanilin (144), $C_6H_5N{C_3H_5 \atop H}$, das jodwasserstoffsaure Salz entsteht unter

Erwärmung beim Mischen von Anilin mit Jodallyl. Die freie Base ist ein bei 208—209° siedendes Oel, welches einen brennenden Geschmack besitzt und nach Anilin und Geranium riecht. Das spec. Gew. ist = 0,982 bei 25°. Die leicht löslichen Salze sind krystallinisch. Das salzsaure Platindoppelsalz wird als harzartiger, später krystallinischer Niederschlag erhalten. Beim Leiten der Dämpfe über glühendes Bleioxyd entsteht Chinolin.

Allyläthylanilin, $C_6H_5N{C_3H_5 \atop C_2H_5}$, durch mehrtägiges Erhitzen von Allylanilin mit Jodäthyl entsteht das Jodhydrat, aus welchem durch Kalilauge die Base gefällt wird, Sie ist ein zwischen 220° und 225° siedendes Oel. Die Salze sind leicht löslich.

Methylderivate des Phenylendiamins.

Tetramethyl-m. Phenylendiamin (94), $C_6H_4{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}$. Das salzsaure Salz der Base entsteht durch achtstündiges Erhitzen von 10 Grm. m. Phenylendiamin, 16 Grm. Salzsäure und 20 Grm. Methylalkohol. auf 180—190°. Das durch Natronlauge abgeschiedene Oel wird durch Destillation gereinigt. Die Base siedet bei 256° und wird auch in einer Kältemischung nicht fest. Das salzsaure Salz



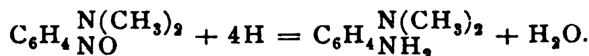
$C_6N_4{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}2HCl + H_2O$ bildet wohlausgebildete durchsichtige Krystalle. Es ist sehr hygroskopisch. Die Base verbindet sich mit Jodmethyl zu

Pentamethyl-m. Phenylendiammoniumjodür (94), $C_6H_4{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}JCH_3 + H_2O$, welches durch Verdunsten der wässerigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Es schmilzt bei 192° und wird dabei in Jodmethyl und die Tetramethylbase zersetzt.

Dibromtetramethyl- m. Phenylendiamin (141), $C_6H_2Br_2{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}$, dessen krystallinisches Chlorhydrat durch Einwirkung von Brom auf die salzsaure Lösung der Tetramethylbase erhalten wird, ist ölförmig und nicht unzersetzt destillirbar.

Trinitrotrimethyl m Phenylennitrosamin (94). $C_6H(NO_2)_3{N(CH_3)_2 \atop {NCH_3 \atop NO}}$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Lösung der Tetramethylbase in Eisessig. Die Verbindung ist krystallinisch und schmilzt bei 132°.

Dimethyl-p. Phenylendiamin (146), $C_6H_4{N(CH_3)_2 \atop NH_2}$, entsteht durch Reduction von Nitrodimethylanilin oder besser von Nitrosodimethylanilin (129, 115, 148) mit Zinn und Salzsäure.



$$C_6H_4{N(CH_3)_2 \atop NO} + 4H = C_6H_4{N(CH_3)_2 \atop NH_2} + H_2O.$$

Das Reductionsgemisch von Zinn, Salzsäure und Nitrosodimethylanilin wird anfangs mässig, später stärker erwärmt, das Zinndoppelsalz direkt durch überschüssige Natronlauge zersetzt, darauf die Base für sich oder unter Zusatz von Benzol abgehoben, getrocknet und destillirt. Sie geht zwischen 250° und 257° als ein gelb gefärbtes, bisweilen schon im Kühlrohr erstarrendes Oel über, welches aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt wird.

Die mehrfach umkrystallisirte Base, lange weisse Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 41° und siedet bei 257°. Das anfangs farblose Destillat wird an der Luft gelb. Sie ist leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in Aether. Mit Wasserdämpfen ist sie wenig flüchtig. Die leicht löslichen Salze krystallisiren gut.

Durch Einwirkung von Brom (149, 150) auf eine Eisessiglösung der freien Base oder von concentrirter Ferridcyankaliumlösung auf eine concentrirte saure Lösung des schwefelsauren Salzes entsteht ein rother Farbstoff, welchem WURSTER die Formel $C_6H_4\begin{matrix}N<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\\N<H\end{matrix}\cdot HBr$ zulegt. Er schmilzt bei 146°.

Durch Behandlung einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung von salzsaurem Dimethyl p. Phenylendiamin (295) mit Eisenchlorid entsteht ein in dunkelblauen Blättchen krystallisirender Farbstoff. $C_{16}H_{18}N_4S\cdot HCl$. Bei Anwesenheit von viel überschüssigem Schwefelwasserstoff wird ein rother Farbstoff erzeugt, dessen Zinkdoppelsalz die Formel, $C_{16}H_{18}N_4S_4\cdot 2HCl\cdot Zn.Cl_2 + 2H_2O$, besitzt.

Trimethyl-p. Phenylendiamin (151), $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NHCH_3\end{matrix}$, wird durch Reduction von Nitrosotrimethylparaphenylendiamin, $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NCH_3NO\end{matrix}$, mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Natronlauge und Ausziehen mit Aether dargestellt. Die Base bildet ein Oel, welches ohne Zersetzung bei 265° siedet. Die wässerige Lösung der Base, sowie ihre Salze, werden durch Oxydationsmittel prachtvoll violett gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 95° schmelzendes Acetylderivat. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung enthält Krystallwasser und beginnt bei 78° zu schmelzen.

Nitrosotrimethyl-p. Phenylendiamin (151), $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NCH_3NO\end{matrix}$. Zur Darstellung wird eine Lösung von Tetramethylparaphenylendiamin in Eisessig bis zur Entfärbung mit salpetrigsaurem Kali versetzt, von einer geringeren Menge gelber Nadeln abfiltrirt, aus dem Filtrat das Nitrosamin mit kohlensaurem Natron gefällt und aus siedendem Wasser oder Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in grünlich gelben Blättchen, welche bei 98—99° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, und wird daraus in silberglänzenden Blättchen oder breiten Tafeln erhalten. Sie besitzt basische Eigenschaften.

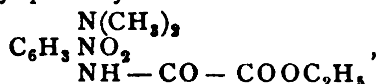
Nitronitrosotrimethyl-p. Phenylendiamin (151), $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix}\end{matrix}$. Entsteht neben dem oben beschriebenen Körper bei der Behandlung saurer Lösungen von Tetramethylphenylendiamin mit salpetrigsaurem Kali. Die Verbindung scheidet sich direkt in gelbrothen Nadeln ab, welche aus Benzol oder Ligroin umkrystallisirt werden. Sie schmilzt bei 87°. Sie zeigt die Nitrosoreaction, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Aether und Ligroin.

Tetramethylparaphenylendiamin (146, 148, 151), $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylendiamin, kann jedoch wegen der Bildung anderer Methylderivate nicht rein erhalten werden. Zur Darstellung erhitzt man 10 Grm. Dimethyl-p. Phenylendiamin mit 8 Grm. Salzsäure und 8 Grm. Methylalkohol zuerst auf 170—180°, dann auf 200°. Die Base wird mit Natronlauge aus dem Röhreninhalt gefällt, der Destillation unterworfen und das abgepresste Destillat durch Umkrystallisiren aus Ligroin oder verdünntem Alkohol gereinigt. Glänzende, weisse oder schwach gelb gefärbte Blättchen, welche bei 51° schmelzen. Siedep. 260°. Die in Wasser leicht löslichen Salze sind krystallinisch. Das Clorhydrat bildet weisse Krystalle, das Platindoppelsalz ist ein gelbes Krystallpulver. Das schwefelsaure Salz bildet perlmutterglänzende Blättchen. Durch Brom oder Ferridcyankalium entsteht ein blauer Farbstoff. (150). Durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht das Jod-

methylat des Tetramethyl-p. Phenylendiamin, $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2 \cdot JCH_3\\ N(CH_3)_2\end{matrix}$, weisse, silberglänzende Blättchen, welche bei 277° noch nicht schmelzen.

Methylderivate des Triamidobenzols.

Dimethyltriamidobenzol (149), $C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2 & (1)\\ NH_2 & (3)\\ NH_2 & (4)\end{matrix}$, entsteht durch Reduction von Nitrodimethyl-p. Phenylendiaminoxaminsäureäthyläther,



$$C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ NO_2\\ NH-CO-COOC_2H_5\end{matrix},$$

und durch Reduction von Dinitrodimethylanilin (Schmp. 87°) mit Zinn und Salzsäure. Die Base krystallisirt aus Ligroin in asbestähnlichen Nadeln, welche bei 42—44° schmelzen. Sie siedet bei 298° und bleibt anfangs flüssig. Die Acetverbindung bildet Krystalle, welche mit Wasser bei 82°, ohne Wasser bei 153° schmelzen.

Trimethyltriamidobenzol (151), $C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ NHCH_3\\ NH_2\end{matrix}$, entsteht durch Reduction von Nitrosonitrotrimethyl-p. Phenylendiamin mit Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt aus Ligroin in weissen Nadeln, welche bei 90° schmelzen. Der Siedep. liegt bei 294°. Die Acetylverbindung bildet weisse, bei 184° schmelzende Blättchen.

Diphenylamin.

$C_6H_5NHC_6H_5$, dasselbe wurde 1864 von HOFMANN (152) entdeckt. Die Base entsteht:

1. Durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Anilin (153) (neben Chlorammonium).



$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NHC_6H_5 + NH_4Cl.$$

2. Durch Erwärmen von Anilinkalium (154) mit Brombenzol,



$$C_6H_5NHK + C_6H_5Br = C_6H_5NHC_6H_5 + KBr.$$

3. Durch Erhitzen von Anilinchlorzink (12) und Phenol auf 250—260°,



$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5OH = C_6H_5NHC_6H_5 + H_2O.$$

4. Durch Destillation von Triphenylrosanilin (152), (Anilinblau). In kleineren Mengen wird sie auch bei der Destillation von Rosanilin, Leukanilin, Melanilin, Triphenylguanidin, sowie bei der Einwirkung von Acetanilid auf Phenol und von Kali auf Diphenylguanidin erhalten.

Zur Darstellung des Diphenylamins wird $1\frac{1}{2}$ Mol. reines Anilin mit 1 Mol. salzsaurem Anilin in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 30—35 Stunden auf 250° erhitzt. Unter Entwicklung von Ammoniak entsteht ein Gemisch von salzsaurem Diphenylamin, salzsaurem Anilin, freiem Anilin und wechselnden Mengen von Farbstoffen. Die Masse wird mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt und das dabei krystallinisch abgeschiedene salzsaure Diphenylamin mit Wasser zersetzt. Die Base scheidet sich als rasch erstarrendes Oel ab und wird nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol durch Destillation vollkommen rein erhalten. Es wird $\frac{1}{4}$ des angewandten Anilins an Diphenylamin erhalten. Im Grossen wird das Diphenylamin durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin in Autoclaven dargestellt, wobei das gebildete Ammoniak von Zeit zu Zeit entfernt wird.

Das Diphenylamin krystallisirt aus heissem Ligroin in blendend weissen monoklinen Blättchen, welche dem Naphtalin ähnlich sind. Es schmilzt bei 54° und siedet bei 310°. Spec. Gew. = 1,139, Dampfdichte (155) gef. = 5,92

ber. 5,84. Es entwickelt, besonders beim Erwärmen einen Blumengeruch und besitzt einen aromatischen, brennenden Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Zum Nachweiss des Diphenylamins kann die blaue Färbung dienen, welche die Base oder ein Salz derselben mit conc. Salzsäure gemischt auf Zusatz von Salpetersäure giebt.

Das Diphenylamin wird in der Technik zur Darstellung von Diphenylaminblau angewandt.

Wird das Diphenylamin durch glühende Röhren geleitet, so entsteht Carbazol. Durch Chlorcyan entsteht nach den Bedingungen des Versuchs Tetraphenylguanidin oder ein polymeres Diphenylcyanamid. Beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methyl-, Aethyl- resp. Amylalkohol entstehen Methyl-Aethyl und Amyldiphenylamin. Wird Diphenyl mit Nitrilen z. B. Benzonitril, Acetonitril erhitzt, so entstehen Amidine oder auch andere basische Verbindungen. Wichtig ist die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Diphenylamin. Diazobenzolchlorid erzeugt Phenylamidoazobenzol. Durch Einwirkung von diazobenzolsulfosaurem Kali auf Diphenylamin entsteht das Kalisalz der Säure $C_{18}H_{14}N_3SO_2OK$, welche unter der Bezeichnung Tropaeolin oo im Handel vorkommt und Seide sowie Wolle feurig goldgelb färbt. Aus Azobenzol und Diphenylamin entsteht ein blauer Farbstoff. Das Diphenylamin bildet mit starken Säuren unbeständige, bereits durch Wasser zersetzbare Salze.

Diphenylnitrosamin (158, 159), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}NNO$, entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Diphenylamin. Es bildet blassgelbe, prachtvoll diamantglänzende vierseitige Tafeln, welche bei 66,5° schmelzen, ist wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in kaltem Eisessig, sehr leicht in heissem Eisessig und in Benzol. Wasser, verdünnte Säure und Alkalien wirken nicht darauf ein. In conc. Salzsäure und Schwefelsäure ist es mit blauer Farbe löslich. Zinn und Salzsäure regeneriren Diphenylamin.

Dichlordiphenylamin, $C_{12}H_8Cl_2NH$, entsteht durch Kochen von Benzoyldichlordiphenylamin mit alkoholischem Kali und krystallisirt aus Alkohol in farblosen bei 80° schmelzenden Nadeln.

Tetrachlordiphenylamin (156), $C_{12}H_7Cl_4N$, durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin dargestellt, bildet farblose Prismen oder Nadeln, welche bei 133—134° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Dibromdiphenylamin (298), $(C_6H_4Br)_2NH$, entsteht durch Behandlung von Benzoyldibromdiphenylamin mit Kali. Glänzende bei 107° schmelzende Prismen.

Tetrabromdiphenylamin (156), $C_{12}H_7Br_4N$, wird durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom erhalten, krystallisirt aus siedendem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 182° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem und auch heissem Alkohol.

Hexabromdiphenylamin (156), $C_{12}H_5Br_6N$, entsteht neben der Tetraverbindung und krystallisirt aus Benzol in farblosen Prismen, welche bei 218° schmelzen.

Octobromdiphenylamin (157), $C_{12}H_3Br_8N$, durch Einwirkung von Brom auf Diphenylamin bei 250° erhalten, bildet kleine farblose Prismen, welche bei 302—305° schmelzen.

Dekabromdiphenylamin (157), $(C_6Br_5)_2NH$, entsteht durch Ein-

wirkung von Brom bei 350° auf Diphenylamin. Krystallinische Masse, welche bei 310° noch nicht schmilzt.

p. Nitrodiphenylamin (142, 298), $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_5 \end{matrix}$NH, durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder von Anilin auf die entsprechende Nitrosoverbindung und aus Benzoylnitrodiphenylamin dargestellt, krystallisirt in orangegelben, goldschimmernden Blättchen, welche bei 132° schmelzen. Das zugehörige

p. Nitrodiphenylnitrosamin (142), $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4 \end{matrix}$N·NO, entsteht durch Uebergiessen von 20 Grm. Diphenylamin mit einer Mischung von 15 Ccentim. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,424), 35 Grm. Amylnitrit und 110 Ccentim. Alkohol. Das Diphenylamin löst sich unter Erwärmung, welche so lange unterstützt wird, bis Krystallabscheidung erfolgt, worauf die rasch filtrirte Masse aus Chloroform umkrystallisirt wird. Das Nitrosamin schmilzt bei 133,5° und ist in den meisten Lösungsmitteln löslich.

Dinitrodiphenylamin, $C_{12}H_8(NO_2)_2NH$.

1. Dinitrodiphenylamin (64), $C_6H_3\begin{matrix} NHC_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{matrix}$, durch Erwärmen von Bromdinitrobenzol (Schmp. 72°) oder Dinitrochlorbenzol mit Anilin dargestellt, krystallisirt in langen dünnen Nadeln, welche bei 156—57° schmelzen. Als o. und p. Dinitrodiphenylamin (142, 143), sind zwei Substanzen beschrieben, welche aus rohem Dinitrodiphenylnitrosamin entstehen. Zur Darstellung wird eine Lösung von Diphenylamin in Eisessig mit Amylnitrit und Salpetersäure behandelt, und die rohen Nitrosamine durch Erwärmen mit Alkohol und rauchender Salzsäure in die Nitroverbindungen übergeführt. Zur Trennung löst man dieselben in so viel heissem Anilin, dass beim Erkalten keine Krystallausscheidnng erfolgt, und setzt ein gleiches Vol. Alkohol zu, worauf sich die o. Verbindung abscheidet. Die p. Verbindung wird nach dem Abdestilliren des Alkohols und Anilins aus hochsiedendem Benzin umkrystallisirt.

2. o. Dinitrodiphenylamin bildet zinnoberrothe, bei 211,5° schmelzende Warzen, welche sich in alkoholischer Kalilauge mit scharlachrother Farbe lösen.

3. p. Dinitrodiphenylamin scheidet sich in dicken blauschillernden, gelben Prismen oder in wolligen Massen aus den Lösungsmitteln ab. Schmelzp. 214°.

Durch Behandlung von Benzoyldiphenylamin (298) mit Salpetersäure sind zwei Dinitrodiphenylamine dargestellt worden, welche wahrscheinlich mit 2. und 3. identisch sind. Schmp. 219° und 216°.

Trinitrodiphenylamin, $C_{12}H_7(NO_2)_3NH$, ist in drei Modificationen bekannt.

1. Trinitrodiphenylamin, $\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$NH, durch Erwärmen von Pikrilchlorid (64) mit Anilin dargestellt, bildet grosse, in reflectirtem Licht scharlachrothe, in auffallendem gelbe Prismen, welche bei 175° schmelzen. Giebt mit Kohlenwasserstoffen Additionsprodukte.

2. Dinitrophenyl-m. Nitranilin (160), $\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}$NH, entsteht durch Einwirkung von o. p. Dinitrobrombenzol (Schmp. 72°) auf eine alkoholische Lösung von m. Nitranilin. Gelbe, glänzende Krystalle, welche bei 189° schmelzen.

3. Dinitrophenyl-p. Nitranilin (160) wie die vorige Verbindung aus p. Nitranilin dargestellt, ist ein leichtes, gelbes Pulver, welches bei 181° schmilzt.

Tetranitrodiphenylamin, $C_{12}H_6(NO_2)_4NH$, existirt in drei Modificationen.

1. Trinitrophenyl-p. Nitranilin (160), $\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}$NH, durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf p. Nitranilin dargestellt, schmilzt bei 216°.

2. Trinitrophenyl-m. Nitranilin (160), $\frac{C_6H_2(NO_2)_3}{C_6H_4NO_2}NH$, in analoger Weise aus Metanitranilin dargestellt, bildet kleine orangegelbe Krystalle, welche bei 205° schmelzen. 3. Ein drittes Tetranitrodiphenylamin (161) entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Eisessiglösung von Diphenylamin oder Diphenylnitrosamin. Es krystallisirt in gelben, durchsichtigen Nadeln oder Prismen, welche bei 192° schmelzen. Es löst sich beim Erhitzen in Kali- resp. Natronlauge mit scharlachrother Farbe, ohne jedoch ein Salz zu bilden.

Hexanitrodiphenylamin, $C_{12}H_4(NO_2)_6NH$, ist in zwei Modificationen bekannt, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Trinitrophenyl-p. und m. Nitranilin erhalten werden. Das aus Trinitrophenyl-m. Nitranilin (160) dargestellte Produkt bildet kleine gelbe Krystalle, welche bei 261° schmelzen. Das zweite Hexanitrodiphenylamin (160, 162), welches auch direkt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin und auf Methyldiphenylamin erzeugt werden kann, bildet gelbe, bei 238° schmelzende Prismen. Der Amidwasserstoff in diesen Verbindungen ist durch Metalle ersetzbar. Das Ammoniumsalz des bei 238° schmelzenden Körpers fand eine Zeitlang unter dem Namen Aurantia (185) als gelber Farbstoff Verwendung.

Chlornitrodiphenylamin (164), $\frac{C_6H_3Cl(NO_2)}{C_6H_5}NH$, entsteht neben Amidoazobenzol bei der Einwirkung von Anilin auf m. p. Dinitrochlorbenzol (Schmp. 38°). Es bleibt beim Behandeln der Reactionsmasse mit verdünnter Salzsäure ungelöst und krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 108,5° schmelzenden Nadeln. Wird in eine Eisessiglösung von Chlornitrodiphenylamin salpetrigsaures Kalium eingetragen, so bildet sich

Chlornitrodiphenylnitrosamin (164), $\frac{C_6H_3Cl(NO_2)}{C_6H_5}NNO$, welches aus Benzol in flachen, bei 110,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Bromdinitrodiphenylamin, 1. $\frac{C_6H_2Br(NO_2)_2}{C_6H_5}NH$, durch Erwärmen von Dibromdinitrobenzol (77a) (Schmp. 99—100°) mit Anilin dargestellt, bildet orangerothe, bei 120° schmelzende Nadeln.

2. $\frac{C_6H_3(NO_2)_2}{C_6H_4Br}NH$ entsteht durch Erhitzen von o. p. Dinitrobrombenzol (302) mit Dibromphenylharnstoff auf 160—70°. Gelbe, bei 152—153° schmelzende Nadeln.

Dibromdinitrodiphenylamin (299), $C_{12}H_6(NO_2)_2Br_2NH$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Dinitrodiphenylamin und Dinitromethyldiphenylamin. Hellgelbe, bei 196° schmelzende Täfelchen.

Bromtrinitrodiphenylamin (77a), $\frac{C_6H_2Br(NO_2)_2}{C_6H_4(NO_2)}NH$, wird durch Eintragen von Bromdinitrodiphenylamin (1) in rauchende Salpetersäure dargestellt. Braungelbe Schuppen, welche bei 157,5° schmelzen.

Dibromtetranitrodiphenylamin (156), $C_{12}H_4Br_2(NO_2)_4 \cdot NH$, entsteht durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Tribrommethyldiphenylamin und krystallisirt aus Eisessig in gelben, perlmutterglänzenden Blättchen oder Tafeln. Schmp. bei verschiedenen Darstellungen 235—242°.

Tribromdinitrodiphenylamin (161), $C_{12}H_5Br_3(NO_2)_2NH$. Durch Erhitzen von Tetrabromdiphenylamin (Siedep. 182°) mit Salpetersäure erhalten,

krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, gelbgefärbten Blättchen, welche bei 209—210° schmelzen.

m. Amidochlornitrodiphenylamin (49), $C_6H_4{}^{NHC_6H_3Cl(NO_2)}_{NH_2}$, entsteht durch Erwärmen von gleichen Theilen m. Phenylendiamin und m. p. Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung und krystallisirt in carminrothen seideglänzenden Nädelchen, welche bei 150—151° schmelzen. Es ist in Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Wasser und Aether leicht löslich. Mit Säuren entstehen gelbgefärbte, unbeständige Salze.

p. Amidodiphenylamin (99, 142, 143), $C_6H_4{}^{NHC_6H_5}_{NH_2}$, wird durch Reduction von p. Nitrodiphenylamin, von Phenylamidazobenzol und von dem aus Diphenylamin und diazobenzolsulfonsaurem Kali dargestellten Tropaeolin gebildet. Zur Reduction werden die Substanzen in Eisessig gelöst und allmählich Zinkstaub hinzugefügt. Die Base wird durch Ammoniak aus der Lösung des schwefelsauren Salzes in Gestalt von kleinen, glänzenden Blättchen gefällt, welche an der Luft grau werden. Sie schmilzt bei 61°. Von den Salzen, welche gut krystallisiren, ist das Sulfat durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Oxydationsmittel führen die Base in Chinon über. Das Acetylderivat schmilzt bei 158°.

Diamidodiphenylamin (143, 165), $C_6H_3\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$, entsteht durch Reduction von p. Dinitrodiphenylamin und von Anilinschwarz, in letzterem Falle neben p. Phenylendiamin, und krystallisirt aus heissem Wasser in federartigen, farblosen Blättchen, welche an der Luft roth werden und bei 158° schmelzen. Das Acetylderivat, farblose Nadeln, schmilzt bei 239°. Das schwerlösliche, schwefelsaure Salz bildet lange, seideglänzende Nadeln. Durch Oxydationsmittel wird die Base in Chinon übergeführt. Ein isomeres Diamidodiphenylamin entsteht durch Reduction von o. Dinitrodiphenylamin. Dasselbe ist flüssig. Das Acetylderivat krystallisirt in röthlich gefärbten Nadeln, welche bei 203° schmelzen. Das gut krystallisirende salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid schöne gelbe Nadeln des Doppelsalzes.

Methyldiphenylamin, $C_6H_5N{}^{C_6H_5}_{CH_3}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylamin (167) oder durch 10—12stündiges Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin (166) mit Methylalkohol auf 200—250°. Zur Trennung der Methylbase vom Diphenylamin löst man das Gemenge in Salzsäure, wobei sich schwer lösliches, salzsaures Diphenylamin abscheidet. Methyldiphenylamin ist ein farbloses Oel, welches bei 282° siedet. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zerfällt es in Chlormethyl und Diphenylamin (156). Beim Durchleiten durch glühende Röhren wird neben Benzol, Chlorbenzol und Anilin wesentlich Carbazol (168) gebildet. Durch Einwirkung von (156) Brom auf eine Eisessiglösung des Methyldiphenylamins entstehen neben Tetrabromdiphenylamin Bromsubstitutionsprodukte desselben.

Tribrommethyldiphenylamin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 98° schmelzen.

Tetrabrommethyldiphenylamin, ebenfalls farblose Nadeln bildend, schmilzt bei 129°. Durch Chlor entsteht auf analogem Wege

Tetrachlormethyldiphenylamin, weisse Prismen, welche bei 96—97° schmelzen.

Durch Einwirkung von Methylanilin (167, 169) auf Anilinchlorhydrat entsteht ein Methyldiphenylamin, welches in seinen Eigenschaften von dem ebenbeschriebenen abweicht.

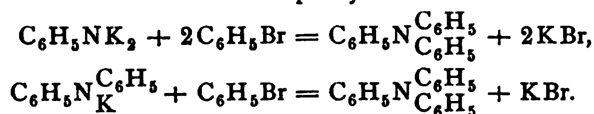
Dinitromethyldiphenylamin (299), $C_6H_5N<^{C_6H_3(NO_2)_2}_{CH_3}$, entsteht durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink. Strohbraune oder goldglänzende Schuppen. Schmp. 167°.

Aethyldiphenylamin (166), $C_6H_5N<^{C_6H_5}_{C_2H_5}$, aus Alkohol und salzsaurem Diphenylamin dargestellt, bildet ein bei 295—297° siedendes Oel.

Amyldiphenylamin (166), $C_6H_5N<^{C_6H_5}_{C_5H_{11}}$, analog dem vorigen dargestellt ist ein bei 330—340 siedendes Oel. Aus sämmtlichen drei Basen werden durch Behandlung mit Oxalsäure blaue Farbstoffe dargestellt.

Benzyldiphenylamin, $C_6H_5N<^{C_6H_5}_{CH_2C_6H_5}$, entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylamin und Benzylchlorid auf dem Wasserbade bei Gegenwart wässeriger Natronlauge und durch Reduction von Diphenylthiobenzamid, $C_6H_5CSN(C_6H_5)_2$. Schmp. 87°.

Triphenylamin (154), $C_6H_5N<^{C_6H_5}_{C_6H_5}$. Dasselbe ist durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilindikalium oder Diphenylaminkalium erhalten worden.



$$C_6H_5NK_2 + 2C_6H_5Br = C_6H_5N<^{C_6H_5}_{C_6H_5} + 2KBr,$$
$$C_6H_5N<^{C_6H_5}_{K} + C_6H_5Br = C_6H_5N<^{C_6H_5}_{C_6H_5} + KBr.$$

Zur Darstellung wird Kalium in Anilin eingetragen und die bereits in der Kälte beginnende Reaction durch Erwärmen unterstützt, bis alles Kalium gelöst ist. Das Anilinkalium wird mit Anilin gemischt, erwärmt, allmählich Brombenzol zugegeben, das Reactionsprodukt mit verdünnter Salzsäure gekocht und das ungelöst bleibende Oel nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Bei 300° geht zunächst Diyhenylamin über, bei höherer Temperatur eine stark gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten Triphenylamin abscheidet. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder aus Ligroin gereinigt.

Das Triphenylamin krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Schuppen, aus Ligroin in grossen Krystallen. Aus Aether erhält man prachtvolle, glasglänzende Krystalle, welche dem quadratischen System angehören. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°. Triphenylamin besitzt keine basischen Eigenschaften. Von conc. Schwefelsäure wird es schon in der Kälte zuerst mit violetter, dann mit prachtvoll blauer Farbe gelöst. Eine Eisessiglösung von Triphenylamin zeigt die Farben besonders schön. Von Salpetersäure wird eine solche Lösung zuerst prächtig grün gefärbt, bei mehr Zusatz wird sie gelb, unter Abscheidung gelber Flocken.

Anilinderivate mit zweiwerthigen Alkoholradikalen und Aldehydradikalen.

Methylendiphenyldiamin (171), $CH_2<^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5}$. Durch Einwirkung von Jodmethylen auf erwärmtes Anilin entsteht ein krystallinisches Salz, aus welchem die freie Base als dünnflüssige, nicht krystallisirende Materie erhalten wird.

Aethylendiphenyldiamin (172, 173), $C_2H_4<^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5}$. Zur Darstellung wird 1 Mol. Aethylenbromid mit 4 Mol. Anilin im Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, dem entstandenen Produkt das Anilinbromhydrat durch Wasser entzogen, und das Diamin aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Kleine, glänzende Blättchen, welche bei 63° schmelzen. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf eine salzsaure

Lösung der Base entsteht Aethylendiphenyldinitrosamin, $C_2H_4\begin{array}{l}N\begin{array}{l}NO\\C_6H_5\end{array}\\N\begin{array}{l}NO\\C_6H_5\end{array}\end{array}$, welches aus Eisessig in schwach gefärbten, bei 157° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylendiphenyldiamin mit Jodäthyl auf 100°, erhält man das Jodhydrat des Diäthyläthylendiphenyldiamins, $C_2H_4\begin{array}{l}N\begin{array}{l}C_2H_5\\C_6H_5\end{array}\\N\begin{array}{l}C_2H_5\\C_6H_5\end{array}\end{array}(JH)_2$, welches durch Behandlung mit Kali die bei 77° schmelzende Base liefert.

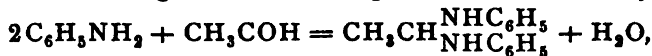
Diäthylendiphenyldiamin, $C_2H_4{N \atop N}\!\!>\!\!\overline{\underline{C_2H_4}}\,{C_6H_5 \atop C_6H_5}$. Zur Darstellung wird ein Gemisch von 1 Vol. Aethylenbromür mit 2 Vol. Anilin etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Reactionsprodukt, welches ausser bromwasserstoffsaurem Anilin noch drei Basen enthält, wird zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, dann mit Kali zersetzt und die abgeschiedenen Basen wiederum mit Wasserdämpfen destillirt, wobei Anilin übergeht. Wird der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt, so bleibt eine der drei Basen ungelöst, das Diäthylendiphenyldiamin krystallisirt beim Erkalten aus, während die dritte Base in der Mutterlauge gelöst bleibt. Das Diäthylendiphenyldiamin bildet schneeweisse, perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 157° schmelzen und bei 300° unter Zersetzung sieden. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und siedendem Alkohol. Die Salze werden z. Th. in wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf das salzsaure Salz entsteht

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin (173), $C_2H_4{N \atop N}\!\!>\!\!\overline{\underline{C_2H_4}}\,{C_6H_4NO \atop C_6H_4NO}$, mikroskopische, moosartige Krystalle oder schwarze kurze Nadeln, welche beim Erhitzen zersetzt werden. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus

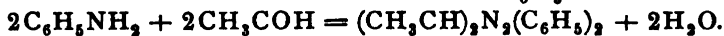
Diamidodiäthylendiphenyldiamin, $C_2H_4{N \atop N}\!\!>\!\!\overline{\underline{C_2H_4}}\,{C_6H_4NH_2 \atop C_6H_4NH_2}$. Die Base krystallisirt in schönen, silberglänzenden Blättchen, welche bei 221° schmelzen. Das Diäthylendiphenyldiamin verbindet (172) sich mit 1 Mol. Jodmethyl resp. Jodäthyl zu Jodüren von Ammoniumbasen.

Die Methylverbindung $C_2H_4\!<\!{N \atop N}\!>\!\overline{\underline{C_2H_4}}\,{C_6H_5 \atop C_6H_5}\cdot JCH_3$ bildet ein krystallinisches gelbes Pulver, die Aethylverbindung krystallisirt in gelblich weissen Nadeln, welche bei 100° schmelzen. Durch Silberoxyd werden beide in stark alkalische Hydrate umgewandelt.

Aethylidendiphenyldiamin (144), $CH_3CH{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5}$, entsteht neben der Diäthylidenverbindung durch Einwirkung von Anilin auf Aldehyd



$$2C_6H_5NH_2 + CH_3COH = CH_3CH{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5} + H_2O,$$



$$2C_6H_5NH_2 + 2CH_3COH = (CH_3CH)_2N_2(C_6H_5)_2 + 2H_2O.$$

Zur Darstellung werden die abgekühlten Substanzen, Anilin im Ueberschuss, zusammengebracht, in einem zugeschmolzenen Rohre einige Wochen sich selbst überlassen und endlich auf 100° erhitzt. Das dabei entstandene dicke Oel wird vom Wasser getrennt, zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Essigsäure gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und die trockene Masse mit Aetheralkohol behandelt. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende klebrige, violette Masse enthält beide Basen, welche durch siedenden Alkohol getrennt werden. Der grösste Theil des Aethylidendiphenyldiamins bleibt dabei ungelöst, ein anderer krystallisirt

beim Erkalten aus, während die zweite Base in der Mutterlauge zurückbleibt. Das Aethylidendiphenyldiamin wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbgefärbten kugeligen Aggregaten erhalten. Es verbindet sich nur mit starken Säuren zu meist krystallisirbaren Salzen. Mit Quecksilber resp. Platinchlorid entstehen krystallinische Niederschläge.

Trichloräthylidendiphenyldiamin (189), $CCl_3CH{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5}$, wird durch Zusammenbringen von Chloral und Anilin dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet schwach gelbgefärbte Prismen, welche bei 100—101° unter geringer Zersetzung schmelzen, und bei 150° unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt werden. Beim Kochen mit Wasser, sowie in Berührung mit Säuren und Alkalien wird die Verbindung zersetzt.

Diäthylidendiphyldiamin (144), $(CH_3CH)_2N_2(C_6H_5)_2$, welches auch durch Einwirkung von Anilin auf Aethylidenoxychlorid erhalten wird, bildet eine rothe, harzige unkrystallinische Masse. Das Chlorplatinat krystallisirt.

Amylidenphenylamin (144, 140), $C_4H_9CHNC_6H_5$, aus Anilin und Isovaleraldehyd dargestellt bildet prismatische bei 97° schmelzende Krystalle.

Heptyliden und Allylidendiphenylamin (144), aus Oenanthol resp. Acroleïn und Anilin erhalten, sind nicht krystallinisch. Ersteres ist ein gelbes Oel, letzteres bildet eine gelbe geruchlose Masse und liefert bei der Destillation Chinolin.

Furfuranilin (330), $C_{17}H_{18}N_2O_2$. Wird eine erwärmte Lösung von 46 Thln. Anilin und 65 Thln. Anilinchlorhydrat in 400 Thln. Alkohol mit einer Lösung von 48 Thln. Furfurol in 400 Thln. Alkohol gemischt, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz der Base ab. Aus diesem wird die freie Base durch Ammoniak als blassbraune amorphe Masse erhalten. Die Salze bilden purpurfarbene Nadeln.

Anhang.

Acetylentriphenyltriamin, $C_2H_2(C_6H_5)_3N_3H_3$, wird aus Acetylentetrabromid und Anilin unter Mitwirkung von alkoholischem Kali dargestellt. Seideglänzende, bei 190° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser.

Oxäthenanilin (186), ${CH_2OH \atop CH_2NHC_6H_5}$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Aethylenoxyd und Anilin auf 50°, und von Aethoxy-p. Amidobenzoësäure auf 210—260°. Bei 280° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft braun wird. Die Salze krystallisiren schwer.

Dianilinhydrin (187), $\begin{matrix} CH_2NHC_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2NHC_6H_5 \end{matrix}$, aus Dichlorhydrin und Anilin dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln.

Glyoxal, Glyoxylsäure, Aceton, Glucose und Milchzucker geben ebenfalls Anilinderivate. Die Glyoxalverbindung (332), $C_{28}H_{24}N_4$, ist krystallinisch; das Acetonderivat (332), $C_9H_{11}N$, unter Mitwirkung von P_2O_5 dargestellt, ist eine bei 200—300° siedende Flüssigkeit. Die Anilinderivate des Milchzuckers krystallisiren theilweise in Nadeln.

Cyanderivate des Anilins.

Phenylcyanamid, $C_6H_5NHCN + 3H_2O$, entsteht durch Einleiten von Chlorcyan (283) in eine ätherische Lösung von Anilin, und durch Behandlung einer Lösung von Phenylsulfoharnstoff in Alkohol mit Bleioxyd (284), oder von

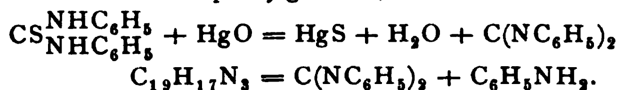
Phenylsulfoharnstoff mit Bleioxyd und Kalilauge (272). Das Phenylcyanamid scheidet sich beim Verdunsten der Lösungsmittel als zäher Syrup ab, welcher in Berührung mit Alkohol krystallinisch wird, und aus Aether in wasserhaltigen Nadeln (273) krystallisirt. Schmp. 36—37°. Durch Wasser wird es in Phenylharnstoff, durch Schwefelwasserstoff (249) in Phenylsulfoharnstoff umgewandelt. Beim längeren Stehen wird es in das polymere Triphenylmelamin, $(C_6H_5NHCN)_3$ (284), bei 162—163° schmelzende Prismen übergeführt. Beim Erhitzen mit Acetamid (285) entsteht als Hauptprodukt eine Base, $C_{18}H_{14}N_5$, welche aus siedendem Alkohol in glänzenden, bei 232—234° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Aethylphenylcyanamid (283), eine bei 271° siedende Flüssigkeit von schwach basischem Charakter, wird durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Aethylanilin dargestellt.

Diphenylcyanamid (286), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}NCN$. Entsteht durch Einleiten von Chlorcyan in Diphenylamin, welches über 255° erhitzt ist, und krystallisirt aus Anilin in Rhomboëdern, welche bei 292° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Cyananilin, $(C_6H_5NH_2)_2(CN)_2$ (289). Zur Darstellung wird trockenes Cyan in eine Lösung von Anilin in 5—6 Thln. Alkohol geleitet, das nach einiger Zeit ausgeschiedene krystallinische Produkt in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, und der gelbe Niederschlag durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel Alkohol gereinigt. Farblose, silberglänzende Blättchen, welche bei 210—220° schmelzen, und selbst mit Wasserdämpfen nicht unzersetzt flüchtig sind. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht, Ammoniak, Anilin, Oxamid, Phenyl- und Diphenyloxamid. Das Cyananilin ist eine zweisäurige Base. Die Salze krystallisiren gut. Ihre Lösungen werden leicht zersetzt.

Carbodiphenylimid*), $C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC_6H_5}{=NC_6H_5}$. Dasselbe entsteht durch Eintragen von überschüssigem Quecksilberoxyd in eine heisse Lösung von Sulfocarbanilid und durch Destillation von α-Triphenylguanidin, in letzterem Falle neben Anilin.



$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{NHC_6H_5} + HgO = HgS + H_2O + C(NC_6H_5)_2$$

$$C_{19}H_{17}N_3 = C(NC_6H_5)_2 + C_6H_5NH_2.$$

Das Imid bleibt beim Verdunsten des Benzols als ein gelber, nach und nach zu einer glasigen Masse erstarrender Syrup zurück. Siedep. 330—331°. Ueber Schwefelsäure wird er in einen krystallinischen, wahrscheinlich polymeren Körper umgewandelt, welcher bei 168—70° schmilzt. Das Carbodiphenylimid wird durch Kochen mit wässerigem Alkohol, am besten bei Gegenwart von Salzsäure in Diphenylharnstoff übergeführt. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei 170° wird Diphenylsulfoharnstoff, Anilin, Schwefelkohlenstoff und α-Triphenylguanidin gebildet. Durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 140—150° entsteht Phenylsenföl. Mit Anilin vereinigt es sich zu α-Triphenylguanidin. Durch Einwirkung von Blausäure auf Carbodiphenylimid entsteht Hydrocyancarbodiphenylimid (Siehe Amidine).

Anilide unorganischer Säuren.

Borsäureanilid*), $B_2O_3 \cdot C_6H_5NH_2$ (1), wird durch Vermischen der verdünnten ätherischen Lösungen von Anilin und Monäthylborat, $BO_2 \cdot C_2H_5$, als

*) WEITH, Ber. 7, pag. 10, 1303; 9, pag. 810. 1) SCHIFF, Ann. Supl. 5, pag. 209. 2) TAIT., Ztsch. Ch. 1865, pag. 648. 3) SCHIFF, Ann. 101, pag. 302. 4) CHEVRIER, Z. Ch. 1868, pag. 538. 5) BÉCHAMP, Jahresb. 1863, pag. 414.

pulveriger Niederschlag erhalten, welcher sehr leicht löslich in Alkohol ist und durch Wasser in Borsäure und Anilin zerlegt wird.

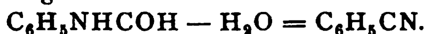
Phosphorigsäureanilid (2). Das salzsaure Anilid, $P(NHC_6H_5)_3 \cdot 3HCl$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Phosphortrichlorid. Krystallinische Masse. Das Platindoppelsalz bildet Krystalle.

o. Phosphorsäureanilid (3). Triphenylphosamid, $PO(NHC_6H_5)_3$, aus Anilin und Phosphoroxychlorid dargestellt, ist ein fester, leicht zersetzlicher Körper. Aus Thiophosphorchlorid (4) und Anilin entsteht Thiophosphorsäureanilid, $PS(NHC_6H_5)_3$, eine bei 78° schmelzende Substanz.

Arsensäureanilid (5), $AsO\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_2}{NHC_6H_5}$, entsteht durch Erhitzen von arsensaurem Anilin, Behandlung der Masse mit kohlensaurem Natron und Fällung der conc. Lösung mit Salpetersäure. Das Natronsalz bildet rectanguläre Prismen.

Anilide einbasischer organischer Säuren.

Formanilid, Phenylformamid (316), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COH}{H}$, entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation von neutralem oder saurem oxalsaurem Anilin (191), wird jedoch am besten durch Erhitzen von Ameisensäureäther (192) oder Ameisensäure (315) mit Anilin dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in langen, abgeplatteten, vierseitigen Prismen, welche bei 46° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Säuren entsteht Anilin und Ameisensäure. Concentrirte Natronlauge scheidet aus der wässrigen Lösung Natriumformanilid, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COH}{Na}$, als undeutlich krystallinische, durch Wasser zersetzbare Masse ab. Durch Destillation mit conc. Salzsäure wird ein kleiner Theil in Benzonitril übergeführt:



$$C_6H_5NHCOH - H_2O = C_6H_5CN.$$

Durch Einwirkung von wasserfreier Salzsäure wird Methenyldiphenyldiamin gebildet. Durch Einwirkung von salpetriger Säure (193) auf eine Eisessiglösung von Formanilid entsteht

Nitrosoformanilid, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COH}{NO}$, sehr zersetzliche, gelblich weisse Nadeln, welche bei etwa 39° schmelzen.

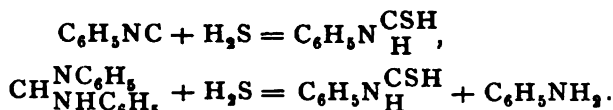
p. Bromformanilid, $C_6H_4BrN\genfrac{}{}{0pt}{}{COH}{H}$ (194), aus p. Bromanilin und Ameisensäureäther dargestellt, bildet grosse, rhombische, diamantglänzende Krystalle, welche bei 119° schmelzen.

o. Nitroformanilid (314), $C_6H_4NO_2N\genfrac{}{}{0pt}{}{COH}{H}$, aus o. Nitranilin dargestellt, bildet gelbe, bei 122° schmelzende Nadeln.

Phenylformanilid, Diphenylformamid (195), $CHON\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}$, wird durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure oder Ameisensäure gewonnen und scheidet sich aus Alkohol in grossen, orthorhombischen Krystallen ab. Schmelzpunkt 73—74°, Siedep. (im Vacuum) 210—220°.

Diformyl-m. Phenylendiamin (135), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCOH}{NHCOH}$, wird durch Erhitzen von m. Phenylendiamin und 2 Mol. Ameisensäure erhalten. Kleine, bei 155° schmelzende Krystalle.

Thioformanilid, Phenylthioformamid, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CSH}{H}$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Formanilid (197), und von Schwefelwasserstoff auf Isocyanphenyl (197) oder Methenyldiphenyldiamin (198),



$$C_6H_5NC + H_2S = C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CSH}{H},$$

$$CH\genfrac{}{}{0pt}{}{NC_6H_5}{NHC_6H_5} + H_2S = C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CSH}{H} + C_6H_5NH_2.$$

Zur Darstellung (196) wird eine Mischung von 5 Thln. Formanilid mit 3 Thln. Schwefelphosphor 5—10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, das Produkt mit verdünnter Natronlauge zerrieben und aus der filtrirten Lösung das Thioamid mit Salzsäure gefällt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, welche bei 137,5 unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl schmelzen. Es ist in kalter Kalilauge löslich und unverändert fällbar; durch heisse Kalilauge tritt unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Anilin und Ameisensäure Zersetzung ein. Der Geschmack ist bitter. p. Bromthioformanilid (194), bildet, bei 189—90° schmelzende Nadeln.

Cyankohlensäureanilid, Phenylcyankohlensäureamid, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCN}{H}$, aus polymerem Cyankohlensäureäther und Anilin dargestellt bildet feine, citronengelbe Nadeln.

Acetanilid, Phenylacetamid (317), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{H}$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Acetylchlorid (199), Essigsäureanhydrid, Essigsäureäther und Essigsäure (200). Zur Darstellung werden gleiche Theile Anilin und Eisessig nach zweitägigem Sieden destillirt und das Anilid durch Umkrystallisiren aus Alkohol resp. Schwefelkohlenstoff gereinigt. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei 112—113° schmelzen. Siedep. 296°. Dampfdichte = 4,841. (Ber. 4,671). Sp. Gew. = 1,2105 bei 4°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. 189 Thle. Wasser lösen bei 6° 1 Thl. Anilid. Beim Erwärmen mit Salz- resp. Schwefelsäure tritt Zersetzung in die Componenten ein; ebenso wirkt schmelzendes Kali. Acetanilid (202) zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Blausäure, Anilin und Diphenylharnstoff. Phosphorpentachlorid (201) liefert zunächst die Verbindung, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2CH_3}{H}$, welche unter Abspaltung von Salzsäure in Acetanilidchlorid, $C_6H_5NCClCH_3$, übergeht. Letztere Verbindung erzeugt mit Anilin Aethenyldiphenyldiamin (S. Amidine). Beim Kochen mit Schwefel (203) entsteht neben Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Aethenylamidothiophenol, ein Oxalsäurederivat des Amidothiophenols (Phenole). Natrium wirkt unter Bildung von Natriumacetanilid (204), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{Na}$, auf Acetanilid ein; beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd entsteht Quecksilberacetanilid (205), kleine farblose Nadeln. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von Acetanilid wird

Nitrosoacetanilid (206), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{NO}$, erhalten. Dasselbe scheidet sich beim raschen Verdunsten seiner ätherischen Lösung in kleinen zersetzlichen Nadeln ab, welche bei 40—41° schmelzen und bei 46° vollständig zersetzt werden.

Substitutionsprodukte des Acetanilids entstehen durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure etc. auf das Anilid, oder durch Einwirkung von substituirten Anilinen auf Acetylchlorid, Aether u. s. w. Die mehrfach substituirten Acetanilide wurden bereits bei den entsprechenden Substitutionsprodukten des Anilins beschrieben. Durch Einwirkung von Anilin auf substituirte Essigsäuren entsteht eine isomere Reihe von substituirten Abkömmlingen des Acetanilids.

Phenylchloracetamid (212, 213), $C_6H_5NHCOCH_2Cl$, durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetylchlorid oder durch Erhitzen von monochloressigsaurem Anilin mit Phosphorsäure-

anhydrid dargestellt, krystallisirt aus Wasser in feinen, bei 134,5° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° wird es in Diglycolamidsäureanilid (213), $NH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CONHC_6H_5}{CH_2CONHC_6H_5}$, welches bei 240,5° schmelzende Nadeln bildet, umgewandelt.

Phenyldichloracetamid (214, 215) $C_6H_5NHCOCHCl_2$, kann durch Erwärmen von Anilin mit Dichloracetamid, und durch Einwirkung von Anilin auf Cyanverbindungen des Chlorals dargestellt werden. Weisse, atlasglänzende Krystallschuppen oder monokline Tafeln, welche bei 117—118° schmelzen.

Phenyltrichloracetamid (216), $C_6H_5NHCOCCl_3$, aus Anilin und Trichloressigsäure oder dem Chlorid derselben erhalten, bildet bei 82° schmelzende Krystallschuppen. Durch Salpetersäure entsteht Dinitrophenyltrichloracetamid, $C_6H_3(NO_2)_2NHCOCCl_3$, zarte, gelbe Nadeln, welche bei 118° schmelzen.

Chloracetanilid (69), $C_6H_4ClN\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{H}$, 1. o. Chloracetanilid, lange, bei 87—88° schmelzende Nadeln. 2. m. Chloracetanilid, bei 72,5° schmelzende Nadeln. 3. p. Chloracetanilid bei 172° schmelzende Krystalle, schwerer in Benzol löslich als die o. Verbindung.

Bromacetanilid, $C_6H_4BrN\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{H}$, 1. o. Bromacetanilid (33), atlasglänzende bei 99° schmelzende Nadeln. 2. p. Bromacetanilid (33, 73, 207), entsteht neben Dibromacetanilid durch Einwirkung von Brom auf Acetanilid und krystallisirt in farblosen, monoklinen Prismen, welche bei 165,4° schmelzen. Schwerer löslich in Alkohol, als die o. Verbindung.

Jodacetanilid (44), $C_6H_4J \cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{H}$. Es ist nur die p. Verbindung bekannt, welche durch Einwirkung von Chlorjod auf eine essigsaure Lösung von Acetanilid entsteht. Rhombische, bei 181,5° schmelzende Tafeln.

Nitracetanilid, $C_6H_4(NO_2)N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{H}$. Die drei Modificationen entstehen durch Einwirkung von Chloracetyl auf die entsprechenden Nitraniline. Wird Acetanilid (211 b) in kalte Salpetersäure eingetragen, so erfolgt auf Zusatz von Wasser zu der Lösung eine Abscheidung von p. Nitracetanilid. Aus dem Filtrat kann o. Nitracetanilid durch Chloroform ausgeschüttelt werden.

o. Nitracetanilid (208), hellgelbe, stark glänzende Blättchen, welche bei 92° schmelzen.

m. Nitracetanilid (211 a), bei 141—143° schmelzende Blättchen.

m. Amidoacetanilid (318), $C_6H_4NH_2NHCOCH_3$, entsteht aus Eisessig und m. Phenylendiamin. Krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

p. Nitracetanilid (60), bei 207° schmelzende Krystalle.

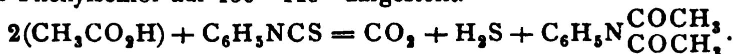
Dinitracetanilid (60), 1. $C_6H_3(\underset{1}{NHCOCH_3})\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$, wird durch Eintragen von 10 Thlen. Acetanilid in eine Mischung von 40 Thlen. conc. Schwefelsäure und 50 Thlen. rauchender Salpetersäure dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in langen bei 120° schmelzenden Nadeln.

2. $C_6H_3(\underset{1}{NHCOCH_3})\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, aus dem entsprechenden Dinitranilin und Acetylchlorid dargestellt, bildet farblose, bei 197° schmelzende Nadeln.

Methylacetanilid (111), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{CH_3}$, bildet bei 99,5° schmelzende Krystalle. Siedep. 245°.

Phenylacetanilid, Diphenylacetamid (210), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}NCOCH_3$, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf eine Lösung von Diphenylamin in Benzol dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, welche bei 99,5° schmelzen.

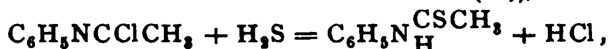
Phenyldiacetamid (209), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{COCH_3}$, wird durch Erhitzen von Eisessig mit Phenylsenföl auf 130—140° dargestellt.



$$2(CH_3CO_2H) + C_6H_5NCS = CO_2 + H_2S + C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{COCH_3}.$$

Bei 111° schmelzende, dem Acetanilid ähnliche Krystalle. Ein Tribromderivat, $C_6H_2Br_3N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{COCH_3}$ (73), aus Tribromanilin (Schmp. 107°) und Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet weisse Nadeln oder Rhomboëder, welche bei 123° schmelzen.

Thiacetanilid, Phenylthiacetamid, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CSCH_3}{H}$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetanilidchlorid (217),



$$C_6H_5NCClCH_3 + H_2S = C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CSCH_3}{H} + HCl,$$

und von Schwefelphosphor auf Acetanilid (196). Zur Darstellung wird ein Gemisch der beiden letzten Substanzen ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und das Thioderivat mit siedendem Wasser ausgezogen. Es krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Durch Einwirkung von Natronlauge entsteht krystallinisches Natriumthiacetanilid, $C_6H_5NCSCH_3Na$, welches durch Behandlung mit Halogenderivaten der Alkoholradikale unter Bildung von Natriumsalz Isothioanilide liefert. Diese Verbindungen, denen voraussichtlich die Constitution $CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{-S(R)'}{=NC_6H_5}$ zukommt, sind isomer mit einer zweiten Reihe von Thiacetaniliden, $CH_3CSN\genfrac{}{}{0pt}{}{(R)'}{C_6H_5}$, welche durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf bereits substituirte Thiacetanilide entstehen. Die Isoverbindungen zerfallen mit Salzsäure in Thiacetsäureäther und Anilinsalz, beim Erhitzen mit trocknem salzsaurem Anilin in Mercaptane und Amidinsalze (s. Amidine).

Methylthiacetanilid, Methylphenylacetamid (218), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{CSCH_3}{CH_3}$, durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Methylacetanilid dargestellt, krystallisirt aus Chloroform in monoklinen Tafeln. Es schmilzt bei 58—59° und siedet unter geringer Zersetzung bei 290°.

Methylisothiacetanilid, $C_6H_5N = C\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH_3}{-SCH_3}$ (219, 220), aus Natriumthiacetanilid und Jodmethyl dargestellt, ist ein bei 244—246° siedendes Oel. Es zerfällt beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° in Thiacetsäuremethyläther (218) und Anilinjodhydrat.

Aethylisothiacetanilid, $C_6H_5N = C\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH_3}{-SC_2H_5}$. Zur Darstellung wird 1 At. Natrium in wenig Alkohol gelöst, mit 1 Mol. Thiacetanilid (219) vermischt, darauf 1 Mol. Bromäthyl eingetragen, der Alkohol abdestillirt und aus dem zurückbleibenden Produkt das Anilid durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein bei 255—257° siedendes Oel (220), schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung wird das Chlorhydrat gefällt, welches mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz bildet. Die bis jetzt dargestellten Isothiacetanilide sind sämmtlich flüssig. Die Propylverbindung (220) siedet bei 170—173°. Die Butyl- (220) und Allylverbindung (220) sind nicht unzersetzt flüchtig.

Glycolsäureanilid, Phenylglycolsäureamid, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_2OH}{H}$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Glycolid. Prismatische, bei 108° schmelzende Nadeln.

Propionanilid, Phenylpropionamid (221), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{COC_2H_5}{H}$, wird durch Einwirkung von Propionylchlorid auf Anilin dargestellt. Es krystallisirt in perl-

mutterglänzenden Blättchen, welche bei 92° schmelzen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Butyranilid, Phenylbutyramid (199), $C_6H_5N{\scriptstyle H}^{COCH_2CH_2CH_3}$. Durch Einwirkung von Anilin auf Butyrylchlorid oder Buttersäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 90° schmelzen und unlöslich in Wasser sind.

Valeranilid, Phenylvaleramid (222), $C_6H_5N{\scriptstyle H}^{COC_4H_9}$, aus Valeriansäureanhydrid und Anilin dargestellt, krystallisirt in glänzenden rectangulären Blättern, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmilzt bei 115° und siedet über 220°.

Isobutylameisensäureanilid (223), aus synthetischer Säure dargestellt, schmilzt bei 100°

Stearinanilid, Phenylstearinsäureamid, $C_6H_5N{\scriptstyle H}^{COC_{17}H_{31}}$, feine, bei 93,6° schmelzende Nadeln.

Benzanilid, Phenylbenzamid, $C_6H_5N{\scriptstyle H}^{COC_6H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Benzoësäurechlorid, Benzoësäure (228) oder das Anhydrid derselben. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 161—162° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zersetzung tritt erst durch schmelzendes Kali ein. Phosphorpentachlorid (225) erzeugt Verbindungen, welche den aus Acetanilid entstehenden analog sind. Mit Succinylchlorid (224) entsteht das Chlorhydrat einer bei 217° schmelzenden Base $C_{42}H_{36}N_4$. Beim Kochen mit Schwefel (203) wird Benzenylamidothiophenol gebildet. Es existiren zwei isomere Reihen von Substitutionsprodukten, in welchen entweder die Wasserstoffatome des Anilins oder der Benzoësäure substituirt sind. Die letzteren sind bei der Benzoësäure beschrieben.

p. Chlorbenzanilid, $C_6H_4ClNHCOC_6H_5$, aus p. Chloranilin und Benzoylchlorid, bildet glänzende Nadeln.

p. Brombenzanilid (226), $C_6H_4BrNHCOC_6H_5$, durch Einwirkung von Brom auf Benzanilid dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 202° schmelzenden Tafeln.

p. Jodbenzanilid, $C_6H_4J \cdot NHCOC_6H_5$, aus p. Jodanilin, schmilzt bei 188°. Ein Isomeres (Schmp. 210°) entsteht aus Jodcyan und Benzanilid (227). Dijodbenzanilid (228) krystallisirt in Nadeln. Schmp. 181°.

Nitrobenzanilid (229), $C_6H_4(NO_2)NHCOC_6H_5$. Beim Nitriren von Benzanilid entsteht die o. und p. Verbindung in ziemlich gleichen Mengen; bisweilen bildet sich auch die m. Verbindung. Zur Trennung löst man die trocknen Substanzen in wenig heissem Alkohol, aus welchem beim Erkalten fast reine p. Verbindung krystallisirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird die o. Verbindung aus dem Rückstand mit kaltem Chloroform ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ist m. Verbindung vorhanden, so löst sich diese ebenfalls in Chloroform und kann durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol von der o. Verbindung getrennt werden.

o. Nitrobenzanilid (229), hellgelbe, bei 94° schmelzende Nadeln, liefert bei der Reduction Benzenylphenylendiamin.

p. Brom-o. Nitrobenzanilid, durch Bromiren von o. Nitrobenzanilid und Nitriren von p. Brombenzanilid dargestellt, bildet gelbliche, bei 137° schmelzende Nadeln. Durch Salpetersäure wird es in p. Bromdinitrobenzanilid (Schmp. 221°) übergeführt.

m. Nitrobenzanilid (229), breite, bei 155,5° schmelzende Nadeln. Durch Reductionsmittel entsteht m. Amidobenzanilid (Schmp. 260°). Salpetersäure liefert drei Trinitroderivate (230).

p. Nitrobenzanilid (229), farblose, bei 199° schmelzende Prismen. Reductionsmittel führen es in p. Amidobenzanilid (Schmp. 128°), Salpetersäure in m. Nitrobenzoyldinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2NHCOC_6H_4NO_2$ (Schmp. 165°), Brom in o. Brom-p. Nitrobenzanilid, bei 160° schmelzende Nadeln, über.

Methylbenzanilid, (113), $C_6H_5N{CH_3 \atop COC_6H_5}$, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Methylanilin erhalten, scheidet sich aus den Lösungsmitteln als Oel ab, welches über Schwefelsäure zu wohl ausgebildeten Krystallen erstarrt. Dieselben schmelzen bei 59° und gehören dem monosymmetrischen Systeme an.

Dibenzanilid, Phenyldibenzamid (233), $C_6H_5N{COC_6H_5 \atop COC_6H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylbenzamid und krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 137° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Phenylsenföl entsteht ein bei 155° schmelzendes Phenyldibenzamid. Durch Salzsäure gehen beide in Anilin und Benzoësäure über.

Phenylbenzanilid, Diphenylbenzamid (234), $(C_6H_5)_2NCOC_6H_5$, durch Einwirkung von Diphenylamin auf Chlorbenzoyl und durch Erhitzen von Benzenylisodiphenylamidin mit Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, bei 176,5° schmelzenden Prismen. Durch Salpetersäure entstehen Nitroderivate (298), durch Einwirkung von Brom Bromsubstitutionsprodukte (298).

Thiobenzanilid, Phenylthiobenzamid (298), $C_6H_5NHCSC_6H_5$, entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (217) in eine Benzollösung von Benzanilidchlorid, $C_6H_5C{=NC_6H_5 \atop -Cl}$, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelkohlenstoff (234) auf Benzenylphenylamidin, $C_6H_5C{-NH \atop =NC_6H_5}$, oder Benzenyldiphenylamidin, $C_6H_5C{=NC_6H_5 \atop -NHC_6H_5}$, und durch Erhitzen von Schwefelphosphor mit Benzanilid (307). Gelbe, glänzende Tafeln, welche bei 97—98° schmelzen. Es ist selbst in kochendem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von verdünnter Kalilauge wird es ohne Zersetzung gelöst. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Schwefelwasserstoff und Benzoësäure.

Phenylthiobenzanilid, Diphenylthiobenzamid (234), $(C_6H_5)_2NCSC_6H_5$, wird durch Erhitzen von Benzenylisodiphenylamidin, $C_6H_5C{=NH \atop -N(C_6H_5)_2}$, im Schwefelwasserstoffstrom bei 130—135° oder mit Schwefelkohlenstoff bei 130—140° dargestellt. Es wird aus Alkohol und Benzol in dunkelgelben, bei 150—151° schmelzenden triklinen Krystallen abgeschieden. Unlöslich in kaltem Wasser.

Salicylanilid, Phenylsalicylamid (235), $C_6H_5NHCOC_6H_4OH$, entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Salicylsäure und Anilin. Es ist in Wasser fast unlöslich; aus Alkohol krystallisirt es in Prismen, welche bei 135° schmelzen. Es bildet mit Alkalien Salze. Aus o. p. m. Nitranilin und Salicylsäure entstehen in analoger Weise Nitrosalicylanilide.

o. Nitrosalicylanilid, bei 154° schmelzende Tafeln.

m. Nitrosalicylanilid (308), kleine gelbe, bei 217—218° schmelzende Nadeln. Durch Schwefelammonium wird es in

m. Amidosalicylanilid übergeführt, welches bei 143° schmilzt.

p. Nitrosalicylanilid (309), braune, bei 229—230° schmelzende Tafeln. Durch Schwefelammonium entsteht

p. Amido salicylanilid, welches glänzende, bei 185° schmelzende Nadeln bildet.

Phenyl-m. Nitrosalicylamid, $C_6H_5NHCOC_6H_3{}^{OH}_{NO_2}$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure (234) auf Phenylsalicylamid gebildet, Schmp. 224°.

Paroxybenzanilid, Phenylparoxybenzamid (310), $C_6H_5NHCOC_6H_4OH$, dem Salicylanilid entsprechend dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in gelblichen, glänzenden Blättchen, vom Schmelzpunkt 196—97°. In Alkohol ist es leichter, in Aether schwerer löslich.

Metoxybenzanilid, Phenylmetoxybenzamid (310), analog den beiden vorigen dargestellt, bildet weisse, seideglänzende Schuppen, welche bei 154—55° schmelzen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich.

Anisanilid, Phenylanisamid (236), $C_6H_5NHCOC_6H_4OCH_3$, aus Anisylchlorid mit Anilin erhalten, bildet feine sublimirbare Nadeln. Schmp. 168—169°. Es findet sich auch unter den Destillationsprodukten der Benzanishydroxamsäure.

Cuminanilid, Phenylcuminamid (237), $C_6H_5NHCOC_6H_4(C_3H_7)$, aus Cuminsäurechlorid und Anilin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln.

p.Toluylanilid, Phenyl-p.Toluylsäureamid (311), $C_6H_5NHCOC_6H_4CH_3$, entsteht aus dem Chlorid und Anilin. Weisse, bei 140—41° schmelzende Nadeln. Aus dem Chlorid und o. Nitranilin wird das in gelben Nadeln krystallisirende o. Nitro-p. Toluylanilid gebildet. Schmp. 110°.

Cinnanilid, Phenylzimmtsäureamid (237), $C_6H_5NHCOC_2H_2C_6H_5$, wird aus Zimmtsäurechlorid und Anilin gewonnen, und krystallisirt in sublimirbaren Nadeln.

Naphtoëanilid (238), $C_6H_5NHCOC_{10}H_7$. Die α- und β-Verbindung werden aus den entsprechenden α- und β-Naphtoësäurechloriden und Anilin dargestellt. Das α-Naphtoëanilid bildet seideglänzende, bei 160° schmelzende Krystalle, das β-Naphtoëanilid sublimirbare bei 170° schmelzende Blättchen.

Anilide der Kohlensäure.

Anilide der Carbaminsäure scheinen nicht existenzfähig zu sein; es sind jedoch Abkömmlinge der Carbaminsäureäther, $CO{}^{NH_2}_{O_2(R)}$, und des Chlorids, $CO{}^{NH_2}_{Cl}$, dargestellt worden. Erstere entstehen durch Einwirkung von Alkoholen auf Carbanil, oder von Anilin auf Chlorkohlensäureäther, letztere werden durch Behandlung von secundären Anilinbasen mit Chlorkohlenoxyd gewonnen.

Phenylcarbaminsäureäthyläther (241), $CO{}^{NHC_6H_5}_{OC_2H_5}$, welcher auch aus Cyankohlensäureäther (239) und Anilin, sowie aus Isocyanphenylchlorid (240) und Alkohol dargestellt ist, bildet bei 51° schmelzende Nadeln. Er siedet bei 237—238° unter geringer Zersetzung in Carbanil und Alkohol. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Durch Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff; mit Phosphorsäureanhydrid, Alkohol und Carbanil, C_6H_5NCO.

p. Bromphenylcarbaminsäureäther (149), aus p. Bromanilin und Chlorkohlensäureäther dargestellt, bildet weisse, bei 84,5° schmelzende Nadeln.

o. Nitrophenylcarbaminsäureäther (243), $CO{NHC_6H_4NO_2 \atop OC_2H_5}$, aus o. Nitranilin erhalten, krystallisirt in schwefelgelben Prismen, welche bei 58° schmelzen. Zinn- und Salzsäure führen denselben in Amidophenylcarbaminsäureäther, $CO{NHC_6H_4NH_2 \atop OC_2H_5}$, über, welcher in asbestähnlichen, bei 86° schmelzenden Nadeln krystallisirt und, über seinen Schmp. erhitzt, Orthophenylenharnstoff, $C_6H_4{<NH> \atop <NH>}CO$, bildet. Schmp. 305°. Ein Dinitrophenylcarbaminsäureäther (248), bei 210° schmelzende Nadeln, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf halbgeschwefeltes Phenylurethan erhalten.

Diphenylcarbaminsäureäther (210), $CO{N(C_6H_5)_2 \atop OC_2H_5}$, aus Chlorkohlensäureäther und Diphenylamin dargestellt, krystallisirt aus Amylalkohol in farblosen, bei 72° schmelzenden Prismen.

Phenylcarbaminsäurephenyläther (247), $CO{NHC_6H_5 \atop OC_6H_5}$, durch Einwirkung von Carbanil oder Diphenyldicyanat auf Phenol dargestellt, bildet bei 122° schmelzende Krystalle.

Methylphenylcarbaminsäurechlorid (244), $CO{N{CH_3 \atop C_6H_5} \atop Cl}$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf eine Benzollösung von Methylanilin und krystallisirt aus Alkohol in quadratischen Tafeln des rhombischen Systems, welche bei 88° schmelzen. Siedep. 280° Das entsprechende Aethylderivat (245), bildet bei 52° schmelzende Nadeln.

Diphenylcarbaminsäurechlorid (245, 246), $CO{N(C_6H_5)_2 \atop Cl}$, krystallisirt aus Ligroin oder Alkohol in Blättchen. Schmp. 85°.

Phenylderivate des Harnstoffs.

Phenylharnstoff, Carbanilamid, $CO{NHC_6H_5 \atop NH_2}$, wird am besten durch Eindampfen äquivalenter Mengen von cyansaurem Kali mit salzsaurem Anilin (249), Waschen des Produktes mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Wasser dargestellt. Er entsteht ausserdem durch Einwirkung von Ammoniak auf Carbanil (252), von Cyansäure auf Anilin, durch Erhitzen gleicher Mengen Harnstoff mit Anilin (251), neben Diphenylguanidin durch Einwirkung von Anilin auf Knallquecksilber (250) und durch Behandlung von Anilin mit feuchtem Chlorcyan (253). Er krystallisirt in farblosen monoklinen Nadeln, welche bei 147° schmelzen. In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist er ziemlich leicht löslich. m. Nitrophenylharnstoff (253), $CO{NHC_6H_4NO_2 \atop NH_2}$, durch Einwirkung von Chlorcyan auf m. Nitranilin dargestellt, bildet gelbe Nadeln. Durch Acetanhydrid entsteht bei 183° schmelzender Acetylphenylharnstoff.

Dimethyl-p. Amidophenylharnstoff (259), $CO{NHC_6H_4N(CH_3)_2 \atop NH_2}$, aus cyansaurem Kali und schwefelsaurem Dimethyl-p. Phenylendiamin dargestellt, bildet sehr lange weisse, bei 179° schmelzende Nadeln. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Einsäurige Base.

Phenyldimethylharnstoff (257), $CO{NHC_6H_5 \atop N(CH_3)_2}$, entsteht aus Anilin und Dimethylcarbaminsäurechlorid in Benzollösung. Weisse Krystalle.

Phenyläthylharnstoff, $CO{NHC_6H_5 \atop NHC_2H_5}$, aus Cyansäureäthyläther und Anilin dargestellt (258), bildet bei 99° schmelzende Krystalle. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf seine mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung entsteht Nitrosophenyläthylharnstoff (256), $CO{NHC_6H_5 \atop N(NO)C_2H_5}$, monosymmetrische, bei 59,5° schmelzende Prismen.

Allylphenylharnstoff (303), $CO{NHC_6H_5 \atop NHC_3H_5}$, bildet bei 96—97° schmelzende Nadeln. Er entsteht durch Kochen von Allylphenyloxalylharnstoff, $CO{NC_6H_5 \atop NC_3H_5}C_2O_2$, mit Baryt.

Diphenylharnstoff existirt in zwei isomeren Modificationen.

α-Diphenylharnstoff, Carbanilid, $CO{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5}$, wird am einfachsten durch Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff (255) mit 3 Thlen. Anilin auf 150—170° oder von gleichen Mol. Phenylharnstoff (249) und Anilin auf 180—190°, bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt. Er entsteht ferner durch Erhitzen von Urethan (241), $CO{NH_2 \atop OC_2H_5}$, von Phenylurethan, $CO{NHC_6H_5 \atop OC_2H_5}$, von Orthokohlensäureäther (254), $C(OC_2H_5)_4$ mit Anilin, durch Addition von Anilin zu Carbanil (252), von Wasser zu Carbodiphenylimid, $C(NC_6H_5)_2$, durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Anilin (253), beim Durchleiten von Acetanilid durch glühende Röhren und durch Entschweflung von Diphenylsulfoharnstoff. Er bildet weisse, seideglänzende, bei 235° schmelzende Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen für sich zerfällt er in Kohlensäure, Anilin und Diphenylguanidin, mit Phosphorsäureanhydrid in Carbanil und Anilin, mit alkoholischem Ammoniak auf 140—50° in Anilin und Harnstoff. Das Acetylderivat (260), $CO{N{C_6H_5 \atop COCH_3} \atop NHC_6H_5}$, bildet bei 115° schmelzende Blätter. Dichlor-, Dibrom-, Tetrabrom-, Mono- oder Dinitrodiphenylharnstoffe sind durch Entschweflung der entsprechenden substituirten Thiodiphenylharnstoffe dargestellt worden.

Tetranitrodiphenylharnstoff (261), $CO{NHC_6H_3(NO_2)_2 \atop NHC_6H_3(NO_2)_2}$, entsteht durch Erhitzen von Diphenylharnstoff, Dinitrodiphenylsulfoharnstoff, Diphenylsulfoharnstoff und Diphenylguanidin mit Salpetersäure und krystallisirt in gelben Nadeln, mit blauem oder grünem Reflex, welche bei 200° schmelzen. Er verhält sich wie eine schwache Säure und giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali ein explosives Salz, $CO{NKC_6H_3(NO_2)_2 \atop NKC_6H_3(NO_2)_2}$, als grünes krystallinisches Pulver, welches beim Kochen mit Wasser in kohlensaures Natron und m. Dinitranilin (Schmp. 175°) zerfällt. Von Zinnchlorür wird der Tetranitrodiphenylharnstoff zu Diamidodiphenylharnstoff reducirt.

Diphenyldimethylharnstoff (244) und Diphenyldiäthylharnstoff (262) werden durch Einwirkung von Methylphenyl resp. Aethylphenylcarbaminsäurechlorid auf Methyl- oder Aethylanilin dargestellt. Der erste bildet monokline bei 120° schmelzende Tafeln und siedet bei 350°, der zweite schmilzt bei 79°.

Dimethyldiparamidodiphenylharnstoff (259), $CO{NHC_6H_4N(CH_3)_2 \atop NHC_6H_4N(CH_3)_2}$,

durch Erhitzen von Harnstoff mit Dimethylparaphenylendiamin auf 150° dargestellt, krystallisirt aus Aceton in feinen Nadeln. Er schmilzt unter Bräunung und Gasentwickelung bei 262°. Zweisäurige Base. Durch Einwirkung von $COCl_2$ (313), auf p. Amidodimethylanilin scheint dasselbe Produkt zu entstehen.

β-Diphenylharnstoff (246), $CO{N(C_6H_5)_2 \atop NH_2}$, wird durch Erhitzen von Diphenylcarbaminsäurechlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt und bildet lange, bei 189° schmelzende Nadeln. Durch Destillation mit Kali zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin; bei der trockenen Destillation entsteht Diphenylamin und Cyansäure.

β-Diäthyldiphenylharnstoff (262), $CO{N(C_6H_5)_2 \atop N(C_2H_5)_2}$, aus Diäthylamin und Diphenylcarbaminsäurechlorid, bildet bei 54° schmelzende Krystalle.

Triphenylharnstoff (245), $CO{NHC_6H_5 \atop N(C_6H_5)_2}$, entsteht durch Erhitzen von Diphenylcarbaminsäurechlorid mit Anilin auf 130°, und krystallisirt aus Alkohol in weissen bei 136° schmelzenden Nadeln. Durch Kalihydrat entsteht Anilin und Diphenylamin; durch trockene Destillation letzteres neben Cyansäure.

Tetraphenylharnstoff (244, 262), $CO{N(C_6H_5)_2 \atop N(C_6H_5)_2}$, wird durch Erhitzen desselben Chlorids mit Diphenylamin unter Zusatz von Zinkstaub dargestellt und bildet gelblich weisse, bei 183° schmelzende Krystalle. Mit Salzsäure auf 250° erhitzt, zerfällt er in Kohlensäure und Diphenylamin.

o. Phenylenharnstoff, $C_6H_4{NHCONH_2 \atop NHCONH_2}$, aus salzsaurem o. Phenylendiamin und Kaliumcyanat dargestellt, bildet zarte bei 290° schmelzende Nadeln.

m. Phenylenharnstoff (263), $C_6H_4{NHCONH_2 \atop NHCONH_2}$, aus salzsaurem m. Phenylendiamin und Kaliumcyanat erhalten, krystallisirt aus siedendem Wasser oder verdünnten Säuren in Krystallen, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (313) auf m. Phenylendiamin ist ebenfalls ein Phenylenharnstoff erhalten worden. Amorphes bei 300° noch nicht schmelzendes Pulver.

p. Phenylenharnstoff, $C_6H_4{NHCONH_2 \atop NHCONH_2}$, auf demselben Wege aus salzsaurem p. Phenylendiamin erhalten, bildet silberglänzende Blättchen, welche ohne zu schmelzen bei hoher Temperatur verkohlen.

Phenylderivate der Allophansäure. Die Aether der für sich nicht existirenden Diphenylallophansäure entstehen durch Einwirkung von Alkoholen auf Diphenylcyanat, $(C_6H_5NCO)_2$. Bei der Destillation werden sie wieder in ihre Componenten gespalten.

Diphenylallophansäuremethyläther (247), $CO{NHC_6H_5 \atop NC_6H_5CO_2CH_3}$ (241), bildet schwer lösliche Krystallnadeln, welche bei 231° schmelzen.

Diphenylallophansäureäthyläther (247), $CO{NHC_6H_5 \atop NC_6H_5CO_2C_2H_5}$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 98° schmelzenden Nadeln. Dibrom-Diphenylallophansäureäthyläther (194), aus Dibromdiphenylcyanat dargestellt, bildet bei 153° schmelzende Nadeln.

Diphenylallophansäureisoamyläther (247), $CO{NHC_6H_5 \atop NC_6H_5CO_2C_5H_{11}}$, ge-

ruchlose in Aether und Alkohol leicht lösliche, bei 58° schmelzende Nadeln. Die Thioverbindung, $CO{NH(C_6H_5) \atop NC_6H_5COSC_5H_{11}}$, aus Amylmercaptan und Diphenylcyanat gewonnen, bildet bei 70° schmelzende, ebenfalls geruchlose Nadeln.

Phenylbiuret (264), $CO{NHCONHC_6H_5 \atop NH_2}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenylharnstoff. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallmasse.

Diphenylbiuret (265), α) $CO{NHCONHC_6H_5 \atop NHC_6H_5}$, wird durch Kochen von Allophansäure- resp. Thioallophansäureäther (266) oder von Biuret mit Anilin dargestellt. In Alkohol schwer lösliche, bei 210° schmelzende Nadeln. Zerfällt mit Salzsäuregas in Carbanil, Anilin und Cyansäure.

β) $CO{N{C_6H_5 \atop CONHC_6H_5} \atop NH_2}$ (247), aus Diphenyldicyanat und alkoholischem Ammoniak, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, welche bei 165° schmelzen. Unlöslich in Aether, schwer in Wasser löslich. Salzsäuregas zersetzt dasselbe in Ammoniak und Carbanil.

Triphenylbiuret (247), $C_2O_2N_3H_2(C_6H_5)_3$, entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Diphenylcyanat mit 1 Mol. Anilin auf 100°. Krystallisirt aus Alkohol in Prismen. Schmp. 147°. Ein bei 105° schmelzendes Triphenylbiuret entsteht bei der Destillation von unreinem Phenylcarbaminsäureäther.

Die Anilide des Thioharnstoffs und des Thiourethans sind unter Thioharnstoff beschrieben.

Anilide zweibasischer organischer Säuren.

Anilide der Oxalsäure. Oxanilsäure, Phenyloxaminsäure (267, 268), $\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, wird durch Schmelzen von Anilin mit überschüssiger Oxalsäure oder durch Behandlung von Phenyloxaminsäureäthyläther mit alkoholischem Kali dargestellt. Sie krystallisirt aus Aether und Benzol in Schuppen, welche bei 150—51° schmelzen, aus Wasser in atlasglänzenden Nadeln, welche an der Luft 1 Mol. Wasser abgeben. Die Salze krystallisiren gut.

Der Aethyläther (268), $\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, welcher durch mehrstündiges Erhitzen von 150 Thln. Anilin mit 250 Thln. Oxaläther am Rückflusskühler und Ausziehen des Produktes mit warmem Alkohol erhalten wird, bildet grosse Tafeln oder Prismen, welche bei 66° schmelzen. Er siedet grösstentheils unzersetzt zwischen 260 und 300°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in heissem, nicht löslich in kaltem Wasser. Brom liefert ein in weissen Blättchen krystallisirendes Substitutionsprodukt. Schmp. 154—56°. Durch Fünffachchlorphosphor (268) entsteht das höchst unbeständige Chlorid $\begin{matrix} CCl_2NHC_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, bei 71—72° schmelzende Nadeln, welches oberhalb 70° in ein Chlorid $\begin{matrix} CCl{:}NC_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (Schmp. 91°) und Salzsäure zerfällt.

o. Nitrophenyloxaminsäure (314), o. Oxnitranilsäure, $\begin{matrix} CONHC_6H_4NO_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O$. Durch Erhitzen von o. Nitranilin mit entwässerter Oxalsäure auf 120—140° wird eine Schmelze erhalten, welcher durch Behandlung mit Alkohol und Eisessig die o. Nitrophenyloxaminsäure und deren Aether entzogen wird, während o. Dinitrodiphenyloxamid ungelöst zurückbleibt. Die Säure bildet röthlich gefärbte, silberglänzende Nadeln.

o. Nitrophenyloxaminsäureäthyläther (314), $\begin{matrix} CONHC_6H_4NO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, in Alkohol leicht lösliche, bei 112° schmelzende Nadeln.

Dimethyl-p. Amidophenyloxaminsäure (269), $\begin{matrix} CONHC_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$. Ihr Aethyläther, schwefelgelbe, bei 117° schmelzende Blätter oder Nadeln, entsteht neben Di-p. Amidodimethylphenyloxamid, beim Erhitzen von Oxaläther mit Dimethylparaphenylendiamin. Durch Behandlung desselben mit alkoholischem Kali wird die Säure dargestellt, welche breite, bei 192° unter Gasentwickelung schmelzende Blätter bildet. Der Aether geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrodimethylphenyloxaminsäureäther, $\begin{matrix} CONHC_6H_3{}^{NO_2}_{N(CH_3)_2} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, über, welcher aus Eisessig in rothen, bei 152° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Amid bildet bei 257—259° schmelzende Warzen.

Acetylphenyloxaminsäureäther, $\begin{matrix} CON{}^{C_6H_5}_{COCH_3} \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, entsteht aus Phenyloxaminsäureäther und Chloracetyl und bildet weisse, bei 66—67° schmelzende Prismen.

Phenyloxamid, $\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenyloxaminsäureäther (269) und neben Ammoniak, Anilin, Oxamid, Diphenyloxamid bei der Zersetzung von Cyananilin mit Salzsäure (270). Blättchen, welche bei 224° schmelzen. Durch Einwirkung von Anilin auf Methyl- resp. Aethyloxamethan oder von Methyl- oder Aethylamin auf Phenyloxamethan entstehen Methyl- (271) und Aethylphenyloxamid (271), welche bei 186° resp. 169° schmelzende Nadeln bilden.

Oxanilid, Diphenyloxamid, $\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$, entsteht neben Formanilid, von welchem es durch Behandlung mit kaltem Alkohol zu trennen ist, beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin (191) auf 160—180° und kann ausserdem durch Eindampfen von Cyananilin (270) mit verdünnter Salzsäure dargestellt werden. Weisse, perlglänzende Schuppen, welche bei 245° schmelzen. Siedep. 320°. Es ist löslich in Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol und siedendem Wasser. Rauchende Salpetersäure führt das in Eisessig gelöste Diphenyloxamid in

p. Dinitroxanilid, $\begin{matrix} CONHC_6H_4NO_2 \\ | \\ CONHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$, über, farblose, bei 260° schmelzende Nadeln.

o. Dinitroxanilid (314), dessen Darstellung schon erwähnt wurde, krystallisirt aus Anilin in blassgelben Nadeln, welche oberhalb 300° schmelzen.

Nitrosooxanilid (193), $\begin{matrix} CON(NO)C_6H_5 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxanilid dargestellt, bildet gelbe, bei 86° schmelzende Nadeln. Ein dem Diphenyloxamid entsprechendes

Thioxanilid (147), $\begin{matrix} CSNHC_6H_5 \\ | \\ CSNHC_6H_5 \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxanilidchlorid, und bildet mussivgoldähnliche, bei 133° krystallisirende Blättchen.

Anilide der Bernsteinsäure. Succinanilsäure, Phenylsuccinaminsäure (274), $C_2H_4{}^{CONHC_6H_5}_{CO_2H}$, entsteht durch Kochen von Succinanil oder Phenylsuccinamid mit Kalk oder Baryt und krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen, bei 148,5° schmelzenden Nadeln. Die Salze krystallisiren gut.

Phenylsuccinamid (274), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CONH_2}$, bildet sich neben Succinanilsaurem Ammon beim Erhitzen von Succinanil mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Farblose, bei 181° schmelzende Tafeln.

Succinanilid, Diphenylsuccinamid (274), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CONHC_6H_5}$, entsteht neben Succinanil, welches durch siedendes Wasser entfernt werden kann, beim Erhitzen von Anilin mit Bernsteinsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in breiten, bei 226,5—227° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Durch Salpetersäure (275) entsteht ein bei 260° schmelzendes Dinitrosuccinanilid.

Succinanil, Phenylsuccinimid (274), $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}NC_6H_5$, entsteht bei der trocknen Destillation der drei vorigen Verbindungen, neben Wasser, Ammoniak oder Anilin. Zur Darstellung werden 8 Thle. Anilin und 9 Thle. Bernsteinsäure bis zum Aufhören des Siedens erhitzt, dann destillirt und das Destillat aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Das Succinanil bildet farblose, bei 156° schmelzende Nadeln; es siedet gegen 400°. Durch rauchende Salpetersäure (275) entstehen zwei Nitrosuccinanilide, von denen die o. Verbindung grosse, monokline, bei 156° schmelzende, in Wasser lösliche Prismen, die p. Verbindung gelbe, bei 208° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln bildet.

Anilide der Aepfelsäure. Malanilsäure, Phenylmalaminsäure (276), $C_2H_3(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CO_2H}$, entsteht durch Kochen von Malanil mit wässrigem Ammoniak. In Wasser und Alkohol lösliche, bei 140° schmelzende Nadeln.

Malanilid, Diphenylmalamid (276), $C_2H_3(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CONHC_6H_5}$, wird neben Malanil durch längeres Schmelzen von äpfelsaurem Anilin erhalten, und bleibt beim Behandeln des Produktes mit siedendem Wasser ungelöst zurück. Farblose, bei 175° unter partieller Zersetzung schmelzende Krystalle.

Malanil, Phenylmalimid (276), $C_2H_3(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}NC_6H_5$, bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Tafeln. Schmp. 170°.

Anilide der Weinsäure (180), werden analog denen der Aepfelsäure dargestellt. Tartranilsäure, $C_2H_2(OH)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CO_2H}$, bildet bei 181° schmelzende Blättchen. Tartranilid, $C_2H_2(OH)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CONHC_6H_5}$, bei 250° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

Tartranil, Phenyltratrimid, $C_2H_2(OH)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}NC_6H_5$, bei 230° unter Zersetzung schmelzende Krystallblättchen.

Anilide der Brenzweinsäure. Pyrotartranilsäure, Phenylpyrotartraminsäure (170), $C_3H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHC_6H_5}{CO_2H}$, durch Kochen von Phenylpyrotartrimid mit Alkalien dargestellt, bildet bei 147° schmelzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Pyrotartranil, Phenylpyrotartrimid, $C_3H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}NC_6H_5$, durch Schmelzen von 2 Thlen. Brenzweinsäure mit 1 Thl. Anilin und Ausziehen mit kochendem Wasser dargestellt, krystallisirt in kleinen bei 98° schmelzenden Nadeln.

Durch Auflösen in conc. Salpetersäure erhält man das bei 155° schmelzende p. Nitrotartranil.

Anilide der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure (278, 307).

Itaconanilid, Diphenylitaconamid, $C_3H_4{CONHC_6H_5 \atop CONHC_6H_5}$, durch Erhitzen von Itaconsäure und Anilin auf 180° dargestellt. Bildet bei 185° schmelzende Schüppchen. Durch Einwirkung von Salpeter und Schwefelsäure entsteht Pentanitroitraconanilid.

Itaconanilsäure, $C_3H_4{CONHC_6H_5 \atop CO_2H}$, bildet bei 189° schmelzende Nadeln.

Citraconanilsäure, $C_3H_4{CONHC_6H_5 \atop CO_2H}$, wird durch Kochen von Phenylcitraconimid mit wässrigem Ammoniak dargestellt und bildet kleine, in Wasser fast unlösliche Krystalle.

Citraconanilid, Diphenylcitraconamid, $C_3H_4{CONHC_6H_5 \atop CONHC_6H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf eine Lösung von Citraconylchlorid in Aether. Seideglänzende, bei 175,5° schmelzende Nadeln.

Citraconanil, Phenylcitraconimid, $C_3H_4{CO \atop CO}NC_6H_5$, entsteht durch Erhitzen von Citraconsäure resp. Citraconsäureanhydrid und Anilin auf 100° oder von mesaconsaurem Anilin auf 240°. Farblose, bei 96° schmelzende, nach Rosen riechende Nadeln. Salpeter und Schwefelsäure führen das Imid in Dinitrocitraconimid (Schmp. 120°) über.

Mesaconanilid, Diphenylmesaconamid, $C_3H_4{CONHC_6H_5 \atop CONHC_6H_5}$, entsteht aus Mesaconsäurechlorid und Anilin und bildet glatte, seideglänzende Nadeln. Schmp. 185,7°. Durch Erhitzen auf 268° wird das Amid in Citraconanil und Anilin umgesetzt.

Suberanilid, Diphenylkorksäureamid (277), $C_6H_{12}{CONHC_6H_5 \atop CONHC_6H_5}$, entsteht neben Suberanilsäure, $C_6H_{12}{CONHC_6H_5 \atop CO_2H}$, beim Erhitzen von Korksäure mit Anilin. Das Amid bildet bei 183° schmelzende kleine Schuppen, die Säure mikroskopische, bei 128° schmelzende Blättchen.

Roccellanilid, Diphenylroccellamid (279), $C_{15}H_{30}{CONHC_6H_5 \atop CONHC_6H_5}$, bei 55° schmelzende Blättchen.

Camphoranil, Phenylcampherimid (277), $C_8H_{14}{CO \atop CO}NC_6H_5$, bei 116° schmelzende Nadeln, wird aus Anilin und der entsprechenden Säure dargestellt. Es entsteht neben Campheranilsäure, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Phtalanilsäure, Phenylphtalaminsäure, $C_6H_4{CONHC_6H_5 \atop CO_2H}$, entsteht durch Kochen von Phtalanil mit wässrigem Alkohol. Bei 192° schmelzende Blättchen.

Phtalanil, Phenylphtalimid (304), $C_6H_4{CO \atop CO}>NC_6H_5$, durch Zusammenchmelzen von gleichen Molekülen Anilin und Phtalsäure entstehend, krystallisirt in farblosen, bei 205° schmelzenden Nadeln.

Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit substituirten Anilinen (305), entstehen Substitutionsprodukte des Phtalanils.

p. Chlorphtalanil, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}NC_6H_4Cl$. Seideglänzende, bei 194—195° schmelzende Nadeln.

p. Bromphtalanil, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}NC_6H_4Br$. Flache, bei 203—204° schmelzende Nadeln.

p. Jodphtalanil, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}NC_6H_4J$. Glänzende, bei 227—228° schmelzende Nadeln.

m. Nitrophtalanil, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}NC_6H_4NO_2$. Farblose, bei 242—243° schmelzende Nadeln.

Durch Schmelzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und m. und p. Phenylendiamin (306), sind Mono- und Diphtalylphenylendiamine dargestellt worden.

Phtalidanil (312), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>NC_6H_5$, entsteht durch Erhitzen von Phtalid mit Anilin auf 200—220° und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 160° schmelzenden Blättchen. Durch Oxydationsmittel wird es in Phenylphtalimid oder in Phtalaminsäure übergeführt. $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CNC_6H_5}{CO}>NC_6H_5$ entsteht durch Einwirkung von Anilin auf die Chloride des Phtalids. Gelbe, bei 152—153° schmelzende Schuppen.

Anilide dreibasischer organischer Säuren.

Akonitanilsäure (281), $C_3H_3\begin{matrix}CO\\CO\\CO_2H\end{matrix}\!\!>NC_6H_5$, durch Behandlung des Einwirkungsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Citranilsäure mit Wasser dargestellt, bildet kleine gelbe Nadeln.

Akonitdianil, $C_3H_3\begin{matrix}CO\\CO\\CONHC_6H_5\end{matrix}\!\!>NC_6H_5$, entsteht durch Erhitzen von Akonitsäure mit Anilin und durch Behandlung des Einwirkungsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Citronensäure oder Citranilsäure mit Anilin. Feine, strohgelbe Nadeln.

Citranilsäure (280), $C_3H_4(OH)\begin{matrix}CO\\CO\\CO_2H\end{matrix}\!\!>NC_6H_5$, entsteht neben Citranilid und Citrodianil durch Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Citronensäure und wird dem Produkt durch siedendes Wasser entzogen. Sie bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Warzen. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht

Citrodianil, $C_3H_4(OH)\begin{matrix}CO\\CO\\CONHC_6H_5\end{matrix}\!\!>NC_6H_5$, in Wasser schwer lösliche, sechsseitige Blättchen oder Tafeln. Es geht beim Kochen mit wässrigem Ammoniak in

Citrodianilsäure, $C_3H_4(OH)\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\\CO_2H\end{matrix}$, über. In Wasser schwer lösliche Säure, welche bei 153° schmilzt und dabei unter Wasserabspaltung in Citrodianil übergeht.

Citranilid, Triphenylcitramid, $C_3H_4(OH)\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{matrix}$, dessen Entstehung bereits erwähnt wurde, bildet in Wasser fast unlösliche Prismen.

Anilinderivate der Alkoholsäuren und Ketonsäuren.

Anilidoessigsäure, Phenylamidoessigsäure, Phenylglycocoll, $C_6H_5NHCH_2CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Brom- (319) resp. Chloressigsäure. Zur Darstellung (321) wird 1 Mol. Chloressigsäure mit

2 Mol. Anilin und Wasser längere Zeit gekocht und die Lösung eingedampft, wobei sich das Phenylglycocoll abscheidet. Kleine undeutliche Krystalle, welche bei 126—127° schmelzen. Mit Quecksilberchlorid und Zinnchlorür giebt die Lösung pulverige Niederschläge. Kupferoxydhydrat löst sich zu einem in dunkelgrünen Blättchen krystallisirenden Salz darin auf. Durch Erhitzen auf 140—150° entsteht unter Wasserabspaltung ein bei 263° schmelzendes Anhydrid $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}\!\!>\!NC_6H_5$. Durch Erhitzen mit der aeq. Menge Harnstoff auf 150—160° wird Phenylhydantoin, $C_9H_8N_2O_2$, bei 191—192° schmelzende Nadeln gebildet.

Methyläther (320), $C_6H_5NHCH_2CO_2CH_3$, durch Erhitzen von Chloressigsäuremethyläther und Anilin auf dem Wasserbade dargestellt, krystallisirt in Nadeln oder Prismen. Schmp. 48°. Der analog dargestellte.

Aethyläther (320), $C_6H_5NHCH_2CO_2C_2H_5$, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 57—58° schmelzenden Blättchen.

Amid (320), $C_6H_5NHCH_2CONH_2$, durch Zusammenschmelzen gleicher Mol. Chloracetamid und Anilin erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen bei 133° schmelzenden Nadeln.

Anilid (320), $C_6H_5NHCH_2CONHC_6H_5$, entsteht durch Erhitzen von Chloressigsäureäther oder Amid mit überschüssigem Anilin. Feine bei 110—111° schmelzende Nadeln.

Nitril (135), $C_6H_5NHCH_2CN$, durch Erhitzen von Anilin mit Chloracetonitril, CH_2ClCN, dargestellt, bildet ein dickes gelb gefärbtes Oel. Schwache Base.

p. Bromphenylamidoessigsäure (232), $C_6H_4BrNHCH_2CO_2H$. Zur Darstellung werden 1 Mol. Chloressigsäure und 2 Mol. p. Bromanilin in Aether gelöst und nach dem Abdunsten des Aethers mit Wasser gekocht. Sehr unbeständige Krystalle, welche bei 98° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Aethyläther, $C_6H_4BrNHCH_2CO_2C_2H_5$, bildet weisse bei 95—96° schmelzende Krystallnadeln.

Anilid, $C_6H_4BrNHCH_2CONHC_6H_5$, mikroskopische Nadeln. Schmp. 161°.

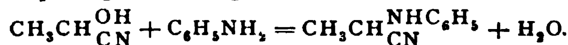
Tribromphenylamidoessigsäure (323), $C_6H_2Br_3NHCH_2CO_2H$, aus Phenylamidoessigsäure und Bromwasser dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Nadeln.

Nitrosophenylamidoessigsäure (323), $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO)}{CH_2CO_2H}$. Scheidet sich auf Zusatz von Kaliumnitrit zu einer Schwefelsäurelösung von Phenylamidoessigsäure in Gestalt brauner Nadeln ab, welche unter Zusatz von Thierkohle aus mässig erwärmtem Wasser umkrystallisirt werden. Gelbe Nadeln, welche gegen 105° unter Zersetzung schmelzen.

Dimethylphenylamidoessigsäure (324), Phenylbetain, durch Erwärmen von Chloressigsäure mit Dimethylanilin entsteht das Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}O_2NCl$, aus welchem durch Silberoxyd ein stark basisches chlorfreies Produkt erhalten wird.

m. Phenylenglycocolläthyläther (325), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NHCH_2CO_2C_2H_5}{NHCH_2CO_2C_2H_5}$, wird durch Erwärmen von gleichen Mol. m. Phenylendiamin und Chloressigsäureäthyläther gebildet und der Reactionsmasse durch Aether entzogen. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in verfilzten, bei 73° schmelzenden Nadeln.

α-Anilidopropionsäure, α-Phenylamidopropionsäure (326), $C_6H_5NHCH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOH}$. Das Nitril dieser Säure entsteht durch Erwärmen von Acetaldehydcyanhydrin mit der aeq. Menge Anilin in geschlossenen Gefässen auf 100°.



$$CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CN} + C_6H_5NH_2 = CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{CN} + H_2O.$$

Es scheidet sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit ab und wird aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt. Durch Eintragen in conc. Schwefelsäure wird es in das Amid umgewandelt, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in die Säure übergeführt wird.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, welche bei 162° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Schwach basische Eigenschaften. Die Lösung in Ammoniak wird durch Silber, Zink und Bleisalze gefällt. Durch Kochen mit kohlensaurem Kalk oder Baryt und Wasser entstehen krystallisirende Salze.

α-Phenylamidopropionsäurenitril, $C_6H_5NHCH{CH_3 \atop CN}$, bildet weisse, bei 92° schmelzende Blättchen.

α-Phenylamidopropionsäureamid, $C_6H_5NHCH{CH_3 \atop CONH_2}$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmp. 140—141°.

α-Anilidobuttersäure, α-Phenylamidobuttersäure (329), $C_6H_5NHCH{C_2H_5 \atop CO_2H}$, aus Anilin und α-Brombuttersäure dargestellt. Krystallinische Masse. Reducirt Silberlösung.

β-Anilidobuttersäure, β-Phenylamidobuttersäure (328), $C_6H_5NHCH{CH_3 \atop CH_2CO_2H}$. Ihr Anilid entsteht neben dem Phenylbutyrbetaïn beim Kochen von β-Chlorbuttersäureäther mit Anilin. Bei 127—128° schmelzende Nadeln. Das Betaïn, $C_{10}H_{13}NO_2$, welches ein in Warzen krystallisirendes oxalsaures Salz liefert, ist eine undeutlich krystallinische Masse.

α-Anilidoisobuttersäure, α-Phenylamidoisobuttersäure (327), $C_6H_5NHC{(CH_3)_2 \atop CO_2H}$. Ihr Nitril entsteht aus Acetocyanhydrin und Anilin und wird, wie bei der Phenylamidopropionsäure angegeben, in das Amid und die Säure übergeführt.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, welche bei 184—185° schmelzen. Schwache Base. Die Lösung in wässrigem Ammoniak wird durch Metallsalze gefällt. Sie reducirt Silberlösung.

α-Phenylamidoisobuttersäureamid, $C_6H_5NHC{(CH_3)_2 \atop CONH_2}$, krystallisirt in farblosen, bei 137° schmelzenden Nadeln.

α-Phenylamidoisobuttersäurenitril, $C_6H_5NHC{(CH_3)_2 \atop CN}$, wird aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen abgeschieden. Schmp. 93—94°.

Anilidoisovaleriansäure, Phenylamidoisovaleriansäure (329), $C_6H_5NHCH{CH(CH_3)_2 \atop CO_2H}$, aus α-Bromisovaleriansäure dargestellt, bildet in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

Anilidomalonylanilid, $C_{21}H_{19}N_3O_2$ (Ann. 209, pag. 231) aus Chlormalonsäureester und Anilin dargestellt, bildet bei 162° schmelzende Prismen.

Phenylamidobenzoësäuren, siehe Benzoësäure.

Anilbrenztraubensäure*), $CH_3C(NC_6H_5)CO_2H$, scheidet sich aus einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Brenztraubensäure nach längerem Stehen als krystallinische Masse ab. Sie schmilzt bei 122° unter Entwickelung von Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen der wässrigen Lösung entsteht Aniluvitoninsäure, $C_{11}H_9NO_2 + H_2O$, welche bei 241—242° schmelzende Nadeln bildet. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Sie vereinigt sich mit Basen und Säuren. Durch Erhitzen der salzsauren Aniluvitoninsäure wird als Hauptprodukt Chinolin gebildet. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird sie in eine Carbonsäure des Pyridins übergeführt.

A. Weddige.

*) Böttinger, Ann. 188, pag. 336; 191, pag. 321. Ber. 14, pag. 90.

Anisverbindungen.*) Unter dieser Bezeichnung wird eine Anzahl von Körpern zusammengefasst, welche durch Umwandlungen des im Anisöl enthaltenen Anethols entstehen, jedoch auch theilweise auf anderen Wegen dargestellt werden können. Sie leiten sich in der Weise von dem Benzol ab, dass die beiden Para-Wasserstoffatome durch Methoxyl, (OCH_3) und ein kohlenstoffhaltiges Radikal ersetzt sind.

Anethol, $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH=CH-CH_3}$, wird der krystallisirende Theil (1) des Anis- Sternanis- Fenchel- und Esdragonöls genannt. Seine Constitution als p-Allyloxymethylbenzol wurde von LADENBURG (2,3) ermittelt.

Zur Darstellung wird der zwischen 228° und 234° siedende Theil des Anisöls in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht und die kalt abgepressten Krystalle von neuem rectificirt. Anethol entsteht ausserdem durch Destillation von Methylparoxyphenylcrotonsäure (4), $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_3H_4CO_2H}$, neben Kohlensäure. Es bildet weisse, glänzende Krystalle, welche bei 21,1° schmelzen (5). Siedep. 232°. Das spec. Gew. ist bei 12° = 1,044, bei 25° = 0,9849, bei 50° = 0,4669 und bei 94° = 0,9256, Dampfdichte bei 925° = 5,22 gef. (ber. 5,12). Es ist löslich in Alkohol und Aether.

Wird Anethol mit trocknem Chlor (6) oder Brom (6) behandelt, so entstehen hauptsächlich Trichor- und Tribromanethol; ersteres ist ein Syrup, letzteres bildet grosse glänzende Krystalle. Ein Additionsprodukt (3), $C_{10}H_{12}Br_2O$, weisse, bei 65° schmelzende Nadeln, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf die ätherische Lösung des Anethols. Salzsäure (6) addirt sich dem Anethol unter Bildung des Körpers $C_{10}H_{13}ClO$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff (7)

*) 1) GERHARDT, Ann. chim. e. Phys. [2] 72, pag. 167; [3] 7, pag. 292. 2) LADENBURG u. LEVERKUS, Ann. 141, pag. 260. 3) LADENBURG, Ann. Suppl. 8, pag. 87. 4) PERKIN, Ber. 10, pag. 300, 1604, 2051. 5) Jahresber. 1863, pag. 551. 6) CAHOURS, Ann. 41, pag. 60—65. 7) LANDOLPH, Ber. 9, pag. 725. 8) Ders., Ber. 13, pag. 144. 9) TÖNNIES, Ber. 13, pag. 1845. 10) LIMPRICHT u. RITTER, Ann. 97, pag. 364. 11) STÄDELER u. WÄCHTER, Ann. 116, pag. 161. 12) GRÄBE, Ann. 139, pag. 146. 13) CANNIZARO u. BERTAGNINI, Ann. 98, pag. 188. 14) KÖRNER, Ber. 1868, pag. 326. 15) LADENBURG, Bull. soc. chim. 5, pag. 257. LADENBURG u. FITZ, Ann. 141, pag. 247. 16) SAYTZEFF, Ann. 127, pag. 129. 17) BARTH, Jahresb. 1866, pag. 395. 18) GRÄBE u. SCHULTZEN, Ann. 142, pag. 345. 19) BAEYER u. CARO, Ber. 7, pag. 969. 20) PISANI, Ann. 102, pag. 284. 21) HENRY, Ber. 2, pag. 666—68. 22) CAHOURS, Ann. 109, pag. 21. 23) LAURENT, B. Jahresb. 21, pag. 345; 23, pag. 411. 24) SALKOWSKY, Ber. 7, pag. 1013. 25) GRIESS, Ann. 117, pag. 44. 26) PELTZER, Ann. 146, pag. 302. 27) ZININ, Ann. 92, pag. 327. 28) GRIESS, Ber. 5, pag. 1042. 29) Ders., Ber. 6, pag. 587. 30) ZERVAS, Ann. 103, pag. 339. 31) MENSCHUTKIN, Ann. 153, pag. 99. 32) CAHOURS, Ann. 56, pag. 307. 33) ROSSEL, Ann. 151, pag. 25. 34) PIRIA, Ann. 100, pag. 104. 35) KOERNER u. CORBETTA, Ber. 7, pag. 1735. 36) TIEMANN u. HERZFELD, Ber. 10, pag. 63. 37) BÜCKING, Ber. 9, pag. 527. 38) BISCHOFF, Ber. 7, pag. 1080. 39) ERLENMEYER u. SCHÄUFFELEN, Ber. 11, pag. 149. TIEMANN u. KÖHLER, Ber. 14, pag. 1976. 40) LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. 11, pag. 1660. 41) PERKIN, Ber. 10, pag. 300. 42) ERLENMEYER, Ber. 11, pag. 149. 43) BERTAGNINI, Ann. 88, pag. 128. 44) SAMODASKY, Z. 1867, pag. 678; 1868, pag. 643. 45) SALKOWSKY, Ann. 173, pag. 52. 46) Ders., Ann. 163, pag. 57. 47) LOSSEN, Ann. 175, pag. 284. 48) ALEXEYEFF, Ann. 129, pag. 134. 49) CANNIZARO u. KOERNER, Ber. 5, pag. 436. 50) CANNIZARO, Ann. 137, pag. 244. 51) Ders., Ann. 117, pag. 238. 52) Ders., Ann. 117, pag. 243. 53) PERRENOUD, Ann. 187, pag. 63. 54) SCHUSTER, Ann. 154, pag. 80. 55) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. 8, pag. 890. 56) CRESPI, Ber. 15, pag. 2145. 57) PATERNO u. OLIVERI, Ber. 15, pag. 1197. 58) SALKOWSKI u. RUDOLPH, Ber. 10, pag. 1254. 59) BÖSLER, Ber. 14, pag. 326.

auf 160° entstehen hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} (Siedep. 150°) und $C_{12}H_{22}$ (Siedep. 210—212°). Durch Phosphorpentachlorid (3) wird Chloranethol, $C_{10}H_{11}ClO$, gebildet, ein bei 6° schmelzender, und bei 258° siedender Körper, welcher mit alkoholischem Kali in eine chlorfreie Flüssigkeit (Siedep. 240°) übergeht. Wird Anethol mit wassererziehenden Mitteln (1, 5, 6, 53), Phosphorsäure, Zinnchlorür, Chlorzink etc. behandelt, so entstehen unter dem Namen Anisoïn, Metanethol beschriebene Isomere, theils Harze und Oele, theils krystallinische Produkte.

Durch Erhitzen von Anethol mit Aetzkali (3) auf 200° entsteht

Anol, p. Allylphenol (3), $C_6H_4{}^{OH}_{C_3H_5}$, ein bei 93° schmelzender Körper, nicht unzersetzt destillirbar. Es verharzt leicht, besonders beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Leicht löslich in Kali, Aether, Alkohol und Chloroform.

Wird Fluorbor in siedendes Anethol geleitet, so entsteht unter Abscheidung von Kohle Anisol und

Anetholdihydrür (8), $C_{10}H_{14}O$, welches bei 220° siedet.

Wird Anethol mit Salpetersäure oxydirt, so bildet sich neben Anisaldehyd, Anissäure etc.

Anetholtetrahydrür (8), $C_{10}H_{16}O$, eine nach Kampher riechende, bei 190—193° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr in

Anetholhexahydrür (8), $C_{10}H_{18}O$, bei 18—19° schmelzende Nadeln, übergeht. Siedep. 198°.

Wird in Eisessig gelöstes Anethol mit salpetrigsaurem Kali (9) behandelt, so entstehen zwei Substanzen, ein Additionsprodukt $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_3H_5N_2O_3}$ und ein bei 97° schmelzendes Substitutionsprodukt $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_3H_3N_2O_3}$, dessen Formel wahrscheinlich zu verdoppeln ist. Durch Zinn und Salzsäure geht das letztere unter Verlust von Sauerstoff in ein schön krystallisirendes Produkt über, welches sich wie ein Azoderivat verhält.

Durch Einwirkung von Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) auf Anisol und Erwärmen des Produktes mit Natriumbisulfit entsteht das Natriumsalz der

Thioanisoïnsäure (10, 11), $C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O$, welche aus dem Barytsalz als krystallinische Masse abgeschieden wird.

Anisalkohol, $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH_2OH}$. Zur Darstellung (13, 49) wird 1 Vol. mit der gleichen Menge Alkohol verdünntes Anisaldehyd mit 3 Vol. alkoholischer Kalilösung von 1,052 spec. Gew. gemischt, die festgewordene Masse mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestillirt und das Zurückbleibende im Dampfstrom behandelt. Der nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Anisalkohol bleibt zurück, und wird der erkalteten Flüssigkeit mit Aether entzogen. Der Alkohol, welcher weisse glänzende Nadeln bildet, siedet bei 258,8° und schmilzt bei 25° (49). Spec. Gew. (49) = 1,1083 bei 26°, 1,0507 bei 100°. Durch Oxydation, welche schon beim Erhitzen über seinen Siedepunkt bei Luftzutritt erfolgt, wird er in Anisaldehyd umgewandelt. Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht

Anischlorid (13), $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH_2Cl}$, nach Früchten riechendes Oel, welches beim Erwärmen mit Natriummethylat und Methylalkohol den

Anismethyläther (50), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CH_2OCH_3}$, eine bei 225,5° siedende Flüssigkeit, liefert. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Anischlorid entstehen die salzsauren Salze des Anisamins oder Dianisamins, von denen das letztere am schwersten löslich in Wasser ist.

Anisamin (51), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CH_2NH_2}$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 100° schmelzen.

Dianisamin (51), $\left(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CH_2}\right)_2NH$, bildet bei 33° schmelzende Blättchen. Durch Einwirkung von Cyankalium auf alkoholisches Anischlorid entsteht Aniscyanür, welches beim Kochen mit Kali das Salz der

Aniscarbonsäure (52), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CH_2COOH}$, liefert. Die Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 85—86° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser.

Anisaldehyd, Anisylige Säure, Methylparoxybenzaldehyd, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COH}$, wurde von CAHOURS (32) entdeckt. Er entsteht 1. durch Einwirkung von Salpetersäure oder chromsaurem Kali (33) und Schwefelsäure auf Anethol, 2. durch langsame Oxydation von Anisalkohol (13), 3. durch Oxydation von Methylphloretinsäure (35), 4. durch Destillation von ameisensaurem und anissaurem Kalk (34), 5. durch Einwirkung von Jodmethyl und Aetzkali auf eine methylalkoholische Lösung von Paroxybenzaldehyd (36). Zur Darstellung aus Anisöl (33) werden in einem sehr geräumigen Kolben 200 Grm. Kaliumbichromat mit 850 Grm. Wasser und 300 Grm. Schwefelsäure übergossen, nach dem Erkalten 100 Grm. Anisöl zugesetzt und anhaltend geschüttelt. Nachdem die Reaction beendet ist, wird $1\frac{1}{2}$ Volumen Wasser zugegeben und die Flüssigkeit unter Ersatz des übergehenden Wassers destillirt. Im Destillat wird das Oel vom Wasser getrennt, mit Natriumbisulfit geschüttelt, die abgepresste Krystallmasse mit kohlensaurem Natron oder Schwefelsäure zersetzt und das getrocknete Oel rectificirt. Anisaldehyd ist ein gelbliches Oel, welches bei 248° siedet. Das spec. Gew. ist 1,1228 bei 18° C. Es riecht aromatisch, besitzt einen brennenden Geschmack, ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.

Beim Stehen an der Luft (32) geht Anisaldehyd allmählich in Anissäure über; Oxydationsmittel bewirken die Umwandlung rascher. Beim Kochen mit Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat (13) entsteht anissaures Kali, in letzterem Falle neben paroxybenzoësaurem Kali. Durch alkoholisches Kali entsteht Anisalkohol und anissaures Salz (13).

Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr entsteht Paroxybenzaldehyd (37). Ammoniak bildet Anishydramid. Beim Erhitzen mit Acetamid auf 180° entsteht unter Wasseraustritt die Verbindung $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CH(NH{\cdot}COCH_3)_2}$, Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Ein analoger, bei 192° schmelzender Körper entsteht aus Benzamid. Mit Urethan (38) entsteht ebenfalls eine in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 171—72° schmelzende Verbindung, welcher die Formel $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NHCO_2C_2H_5)_2}{OCH_3}$ zukommt. Wird die ätherische Lösung von Anisaldehyd mit überschüssiger Blausäure (39) versetzt,

so bildet sich nach einigen Tagen das p. Methoxymandelsäurenitril, $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH{}^{OH}_{CN}}$, welches bei 63° schmilzt. Durch Einwirkung von Orthophenylendiamin (40) entsteht Phenylanisaldehydin. Wird Anisaldehyd (41) mit Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure bei Gegenwart der entsprechenden Salze erhitzt, so entsteht Orthomethoxyphenylacrylsäure, $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_2H_2COOH}$, Crotron- resp. Angelicasäure, $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_3H_4COOH}$ resp. $C_6H_4{}^{OCH_3}_{C_4H_6COOH}$. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich der Anisaldehyd zu krystallinischen Verbindungen; das Natronsalz, $C_8H_8O_2 + HNaSO_3$, krystallisirt in farblosen glänzenden Blättern, welche beim Erhitzen für sich und beim Kochen mit Wasser zersetzt werden. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, Alkalien oder kohlensauren Alkalien findet Abscheidung von Aldehyd statt.

Anishydramid, $\left(C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH}\right)_3N_2$, scheidet sich beim Stehen von Anisaldehyd mit dem mehrfachen Volumen wässrigen Ammoniaks (32, 43) als krystallinische Masse ab, welche durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Harte Prismen, welche gegen 120° schmelzen, löslich in heissem Alkohol, Aether und Salzsäure. Mit 2 Mol. Blausäure entsteht ein Diimidodicyanid (42), $C_{24}H_{24}O_3N_2 \cdot 2HCN$, farblose, bei 85° schmelzende Krystalle, welches mit Salzsäure in Anisaldehyd und eine bei 153° schmelzende Amidosäure, $C_9H_{11}NO_3$, übergeht. Durch anhaltendes Erhitzen auf 170° geht das Hydramid (43) in einen isomeren, basischen Körper, Anisin, über, welcher in durchsichtigen Säulen krystallisirt. Salzsaures Salz, glänzende Nadeln.

Anisoïn (59), $C_{16}H_{16}O_4$, entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf alkoholischen Anisaldehyd. Bei 113° schmelzende Krystalle.

Hydroanisoïn (33, 44), $C_{16}H_{18}O_4$ $\begin{matrix} C_6H_4{}^{OCH_3}_{CHOH} \\ | \\ C_6H_4{}^{CHOH}_{OCH_3} \end{matrix}$, entsteht neben einer Isoverbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Anisaldehyd. Seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether erlaubt die Trennung von Isohydroanisoïn. Rhombische Tafeln, welche bei 172° schmelzen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht

Desoxyanisoïn, $C_{16}H_{16}O_3$ $\begin{matrix} C_6H_4{}^{OCH_3}_{CH} \\ | \quad > O \\ CH \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}$, bei 95° schmelzende Nadeln.

Das bereits erwähnte Isohydroanisoïn bildet Nadeln, welche bei 125° schmelzen, und giebt mit Schwefelsäure Desoxyanisoïn.

Anissäure, Methylparoxybenzoësäure, $C_6H_4{}^{OCH_3}_{COOH}$. Dieselbe wurde zuerst von Cahours durch Oxydation von Anisöl dargestellt; ihre Constitution wurde durch die Synthese aus Paroxybenzoësäure (15) festgestellt. Die Säure entsteht 1. durch Oxydation von Anethol (6) oder den Anethol enthaltenden Oelen, Anisöl, Fenchelöl, Oel von Artemisia dracunculus und Carajura, von Anisalkohol (13), Anisaldehyd und Parakressolmethyläther (14). 2. Durch Zersetzung des Paroxybenzoësäuredimethyläthers mit Kali.

Zur Darstellung (15) giesst man 1 Thl. Anisöl in eine auf 50° erwärmte Mischung von 5 Thln. Kaliumdichromat, 10 Thln. Schwefelsäure und 20 Thln. Wasser, filtrirt nach dem Erkalten die Säure ab, trennt sie durch Lösen in Ammoniak vom Chromalaun und reinigt das durch Salzsäure gefällte Produkt durch Umkrystallisiren.

Die Anissäure bildet monokline Nadeln oder Prismen. Sie schmilzt bei 184,2° (55) und siedet zwischen 275° und 280°. Sie ist sublimirbar. In kaltem Wasser ist sie kaum, in heissem schwer löslich.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Anissäure in Paroxybenzoësäure und Jodmethyl gespalten (16). Rauchende Salzsäure wirkt (12) ähnlich. Schmelzendes Kali (17) giebt paroxybenzoësaures Kali. Durch Destillation mit Baryt entsteht Anisol. Beim Durchgang durch den Organismus (18) wird die Anissäure in Anisursäure umgewandelt.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Phtalsäure entsteht Oxyanthrachinon (19).

Von den Salzen der Anissäure sind diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden leicht löslich, die der Metalle schwer oder nicht löslich. Sie krystallisiren sämmtlich.

Methyläther, $C_8H_7O_3CH_3$ (15), bildet weisse, glänzende Schuppen. Schmelzpunkt 46°. Siedep. 255°.

Aethyläther, $C_8H_7O_3C_2H_5$, ist eine bei 250—55° siedende farblose Flüssigkeit.

Anissäureanhydrid (20), $(C_8H_7O_2)_2O$. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf anissaures Kali dargestellt, bildet seideglänzende, bei 99° schmelzende Nadeln.

Anissäurechlorid (47), $C_8H_7O_2Cl$, ist aus Chlor und Anisaldehyd oder aus Anissäure und Phosphorpentachlorid dargestellt. Leicht schmelzbare feste Masse.

Anissäurebromid, $C_8H_7O_2Br$, weisse, seidenartige Nadeln. Nicht unzersetzt destillirbar.

Anisamid (21), $C_8H_7O_2NH_2$, durch Behandlung des Chlorids oder des Aethers mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt in Säulen oder Blättern, welche bei 137—38° schmelzen. Es siedet fast unzersetzt bei 295°. Wird es längere Zeit über seinen Siedep. erhitzt, oder mit Phosphorpentachlorid destillirt, so entsteht

Anisnitril (21), $C_6H_4{}^{OCH_3}_{CN}$, kleine Nadeln, welche bei 56—57° schmelzen. Siedep. 253—254°.

Anisursäure, Anisylglycocoll (18, 22), $C_8H_7O_2NHC_2H_3O_2$, ensteht aus Anissäurechlorid und Glycocollsilber, sowie beim Durchgang von Anissäure durch den Organismus. Prismatische Nadeln oder Blätter. Es bildet gut krystallisirende Salze.

Anishydroxamsäure (47), $C_8H_7O_2NHOH$, entsteht neben Dianishydroxamsäure durch Einwirkung von Anissäurechlorid auf eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, welche bei 156—157° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol.

Dianishydroxamsäure (47), $(C_8H_7O_2)_2NOH$, Nadeln, welche bei 142 bis 143° schmelzen. Schwerer löslich in Alkohol.

Bromanissäure (24), $C_6H_3Br{}^{OCH_3}_{COOH}$, durch Einwirkung von Brom auf Anissäure, welche sich unter heissem Wasser befindet, dargestellt, bildet bei 213—214° schmelzende Krystalle. Die Alkalisalze sind krystallisirbar und leicht

löslich. Der Methyläther bildet wasserhelle Säulen, der Aethyläther glänzende bei 73,5—74° schmelzende Nadeln.

Dibromanissäure (50) entsteht durch Einwirkung der äquivalenten Menge Brom auf Anissäure. Schmp. 213,5—214,5°.

Chloranissäure (23), $C_6H_3Cl\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOH}$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Anissäure und bildet, sublimirt, rhombische, bei 176° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether. Der Methyl- und Aethyläther sind krystallinisch.

Dichloranissäure, $C_6H_2Cl_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOH}$, durch Kochen von Anissäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure dargestellt, bildet grosse, bei 96° schmelzende Nadeln.

Jodanissäure, $C_6H_3J\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOH}$ (25, 26), wird durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoamidoanissäure oder durch Erhitzen von Anissäure mit Jod und Jodsäure auf 145—50° dargestellt. Glänzende Nadeln, welche bei 234,5° schmelzen und unzersetzt in Blättchen sublimiren. Sie ist löslich in 165 Thln. Aether und leicht löslich in siedendem Alkohol. Die Salze sind theilweise krystallinisch.

Fluoranissäure (57), $C_6H_3Fl\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOH}$, aus Diazoamidoanissäure und Fluorwasserstoffsäure dargestellt, bildet feine, bei 240° schmelzende Nadeln.

Nitranissäure (23), $C_6H_3(NO_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOH}$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anethol, Esdragonöl und Anissäure. Zur Darstellung wird 1 Thl. Anisöl in 10 Thlen. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) gelöst, die Säure mit Wasser gefällt, mit Ammoniak aufgenommen und aus dem mehrfach umkrystallisirten Salz durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden. Oder man erwärmt Anissäure gelinde mit rauchender Salpetersäure und reinigt die Nitrosäure in der oben angegebenen Weise. Nitranissäure krystallisirt in grossen, blassgelben Nadeln (45), welche bei 187° schmelzen und unzersetzt sublimiren In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in siedendem Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 140—150° entsteht Nitroparamidobenzoësäure. Die Alkalisalze der Nitranissäure krystallisiren gut; die der alkalischen Erden sind weisse Niederschläge. Aethyläther bildet schöne, glänzende, bei 98° schmelzende Tafeln, der Methyläther breite, gelbe, bei 100° schmelzende Blätter.

Dinitranissäure (46), $C_6H_2(NO_2)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{COOH}$. Zur Darstellung (58) wird reine Nitranissäure (40 Thle.) in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 Thlen. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 160 Thlen. englischer Schwefelsäure eingetragen, nach 48 Stunden in Wasser gegossen, dem abgeschiedenen Gemenge von Dinitranissäure, Di- und Trinitroanisol die Säure durch verdünntes kohlensaures Natron entzogen, mit Salzsäure gefällt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie bildet schwach gelbe Nadeln, welche bei 181—82° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, reichlich in kochendem Wasser, leicht in warmem Alkohol. Durch Ammoniak wird sie in Chrysanissäure, durch ätzende Alkalien in Dinitroparoxybenzoësäure übergeführt. Das Kalisalz, $C_6H_2(NO_2)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CO_2K} + H_2O$, bildet gelbe Nadeln. Der Aethyläther, aus dem

Silbersalz und Jodäthyl dargestellt, krystallisirt in schwach gelben monoklinen Nadeln, welche bei 79° schmelzen.

Amidoanissäure (22, 27), $C_6H_3(NH_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{CO_2H}$, wird durch Reduction von Nitranissäure mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt. Sie krystallisirt aus Wasser in zolllangen vierseitigen, glänzenden Säulen, aus Alkohol in dicken zugespitzten Prismen, welche bei 180° schmelzen. Sie löst sich in 800 Thln. kochenden Wassers, leicht in Alkohol und Aether. Die Säure bildet mit Säuren und Basen Salze. Das Chlorhydrat, $C_8H_7O_3NH_2HCl$, bildet feine Nadeln, das Platindoppelsalz goldgelbe Nadeln. Der Methyl- und Aethyläther, durch Reduction der Nitrosäureäther dargestellt, beide krystallinisch, verbinden sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

Methylamidoanissäure (28), $C_6H_3\begin{matrix}NHCH_3\\OCH_3\\CO_2H\end{matrix}$, durch Kochen von amidoanissaurem Kali mit Jodmethyl dargestellt, bildet feine, über 200° schmelzende Nadeln. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen.

Dimethylamidoanissäuremethyläther (29), $C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OCH_3\\CO_2CH_3\end{matrix}$, wird durch Destillation von Trimethylanisbetaïn gewonnen und bildet eine gelbliche, bei 288° siedende Flüssigkeit. Trimethylanisbetaïn, $C_8H_6N(CH_3)_3 \cdot O_3$, entsteht durch Kochen von Amidoanissäure, Methylalkohol, Kali und Jodmethyl. Es krystallisirt mit 5 Mol. Wasser in glasglänzenden Prismen.

Anisuraminsäure (31), $C_6H_3\begin{matrix}NHCONH_2\\OCH_3\\CO_2H\end{matrix}$, wird durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen salzsaurer Amidoanissäure und cyansaurem Kali als weisses amorphes Pulver gefällt, welches sich in 2000 Thln. Wasser löst und daraus in zarten Nadeln krystallisirt.

Diazoamidoanissäure (25), $C_6H_3\left(\begin{matrix}NH & N_2\\OCH_3 & CH_3O\\CO_2H & CO_2H\end{matrix}\right)C_6H_3$, scheidet sich beim Behandeln einer kalten alkoholischen Lösung von Amidoanissäure mit salpetriger Säure oder Salpetrigsäureäther als gelbgrünes Pulver ab. Die Säure ist zweibasisch. Die Alkalisalze bilden gelbe Krystalle, die übrigen gelbe Niederschläge.

Der Methyläther, $C_{16}H_{13}N_3O_6(CH_3)_2$, bildet gelbrothe, der Aethyläther schmale, gelbe Blättchen.

Azoanissäure (48), $(C_8H_7O_3)_2N_2$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroanissäure dargestellt, ist ein amorpher, gelber Körper. Das Barytsalz ist eine rothe krystallinische Substanz.

Sulfanissäure (30), $C_6H_3\begin{matrix}SO_3H\\OCH_3\\CO_2H\end{matrix}$, wird durch Erhitzen von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 100° oder mit Schwefelsäurehydrat auf 110° dargestellt. Die aus dem Bleisalz gewonnene Säure krystallisirt aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Salze krystallisiren gut.

A. Weddige.

Anthracen,*) Paranaphtalin, Photen, $C_{14}H_{10}$. In den höchst siedenden Theilen des Steinkohlentheers entdeckten DUMAS und LAURENT (1) einen Kohlenwasserstoff, der als Paranaphtalin beschrieben und später von LAURENT (2) An-

*) 1) DUMAS u. LAURENT, Ann. ch. phys. 50, pag. 187; Ann. Chem. Pharm. 5, pag. 10. 2) LAURENT, Ann. de chim. et de Phys. 60, pag. 220; 66, pag. 148; Ann. Chem. Pharm. 34, pag. 287. 3) FRITZSCHE, Petersb. Acad. Bull. 16, pag. 150; Journ. f. prakt. Chem. 73, pag. 286; Jahresb. d. Chem. 1857, pag. 457. 4) ANDERSON, Edinb. R. Soc. Trans 22, pag. 286; Ann. chem. Pharm. 122, pag. 294; Chem. Centralbl. 1862, pag. 747. 5) LIMPRICHT, Ann. Chem-Pharm. 139, pag. 208; Jahresb. d. Ch. 1866, pag. 592. ZINCKE, Berl. Ber. 7, pag. 278. 6) BERTHELOT, Bull. d. l. soc. chim. d. Paris 6, pag. 272, u. 7, pag. 218 u. 274; Ann. Chem. Pharm. 142, pag. 251. LETNY, Berl. Ber. 10, pag. 412; 11, pag. 1210. LIEBERMANN u. BURG, Berl. Ber. 11, pag. 723. ATTERBERG, Berl. Ber. 11, pag. 1222. SCHULTZ, Berl. Ber. 7, pag. 113. BEHR u. VAN DORP, Ber. B. 6, pag. 754; Ann. Chem. 169, pag. 216. PERKIN u. HODKINSON, I. chem. Ser. 37, pag. 726. PATERNO u. FILETI, Berl. Ber. 6, pag. 1202. BEHR u. VAN DORP, Berl. Ber. 7, pag. 17. 7) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ann. Chem. Pharm. 7, pag. 257; Jahresb. d. Chem. 1868, pag. 478 u. 1869. 8) FRITZSCHE, N. Petersb. Acad. Bull. 11, pag. 385 (1867); Journ. f. prakt. Chem. 101, pag. 331; 106, pag. 288. 9) L. JACKSON u. J. F. WHITE, Amer. chem. Journ. 2, pag. 283; Berl. Ber. XII., pag. 1965. 10) BOLLEY u. TUCHSCHMID, Ber. d. chem. Ges. 3, pag. 811; TUCHSCHMID, Berl. Ber. 1871, pag. 61; E. SCHMIDT, Journ. f. prakt. Chem. 1874, pag. 241; Berl. Ber. 1873, pag. 494; L. PHIPSON, Chem. Centralbl. 1873, pag. 267. 11) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 8, pag. 226. 12) W. H. PERKIN, Chem. Soc. Journ. 1877, pag. 209; Chem. News. 34, pag. 145; Chem. Centralbl. 1876, pag. 758; WAGNER's Jahresb. 1876, pag. 1022; AUERBACH, Das Anthracen etc., II. Aufl. 1880, pag. 26. 13) O. MILLER, Berl. Ber. 1876, pag. 1441; 1876, pag. 1603; Ann. Chem. Pharm. 182, pag. 366. 14) ANDERSON, Ann. Chem. Pharm. 139, pag. 208. 15) HAMMERSCHLAG, Berl. Ber. 1877, pag. 1212. 16) TH. DIEHL, Berl. Ber. 1877, pag. 403; 1878, pag. 178; Chem. Centralbl. 1878, pag. 197. 17) M. FILETI, Berl. Ber. 1879, pag. 423. 18) W. H. PERKIN, Ann. Chem. Pharm. 158, pag. 319. 19) F. SCHWARZER, Berl. Ber. 1877, pag. 377. 20) LIEBERMANN u. LINDEMANN, Berl. Ber. 1880, pag. 1588. 21) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 126. 22) C. LIEBERMANN u. L. LANDSHOFF, Berl. Ber. 1881, pag. 467. 23) CARO, GRAEBE u. LIEBERMANN, Berl. Ber. 3, pag. 359; W. H. PERKIN, Chem. News 1870, pag. 556; WAGNER, Jahresb. 1870, pag. 612. 24) E. LINKE, Journ. f. prakt. Chem. 11, pag. 222; Chem. Centralbl. 1875, pag. 374. 25) LIEBERMANN u. BÖCK, Berl. Ber. 1878, pag. 1613. 26) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1879, pag. 182. 27) LIEBERMANN u. HÖRMANN, Berl. Ber. 1879, pag. 589. 28) LIEBERMANN u. TOPF, Berl. Ber. 1876, pag. 1201. 29) C. LIEBERMANN und L. LANDSHOFF, Berl. Ber. 1881, pag. 455. 30) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1880, pag. 1596. 31) C. LIEBERMANN u. S. E. SIMON, Berl. Ber. 1881, pag. 1264. 32) H. ROEMER, Berl. Ber. 1881, pag. 1259. 33) C. LIEBERMANN u. WALDER, Berl. Ber. 1881, pag. 462. 34) AD. BAEYER, Ann. Chem. Pharm. 202, pag. 58. 35) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1879, pag. 190. 36) GRAEBE und LIEBERMANN, Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 121. 37) LIEBERMANN u. v. RATH, Berl. Ber. 1875, pag. 246, pag. 973; 1878, pag. 1606. 38) LIEBERMANN u. BISCHOFF, Berl. Ber. 1880, pag. 47. 39) OUDEMANS, Ann. Chem. Pharm. 170, pag. 243. 40) WEILER, Berl. Ber. 1874, pag. 1185. 41) O. FISCHER, Berl. Ber. 1874, pag. 1191. 42) C. LIEBERMANN, Ann. Chem. Pharm. 183, pag. 151, 163 u. 169. 43) SCHULTZ, Berl. Ber. 1877, pag. 117. 44) G. SCHULTZ u. F. R. JAPP, Berl. Ber. 1877, pag. 1049. 45) WACHENDORFF u. ZINCKE, Berl. Ber. 1877, pag. 1485. 46) R. NIETZKI, Berl. Ber. 1877, pag. 2014. 47) HAMMERSCHLAG, Berl. Ber. 1878, pag. 86, 90. 48) VAN DORP, Ann. Chem. Pharm. 169, pag. 207. C. LIEBERMANN u. W. A. VAN DORP CLXIII., pag. 95. 49) ZINCKE, Berl. Ber. 1874, pag. 280. 50) WACHENDORFF u. ZINCKE, Berl. Ber. 1877, pag. 1482. 51) C. LIEBERMANN u. G. TOBIAS, Berl. Ber. 1881, pag. 795. 52) AD. BAEYER, Ann. Chem. Pharm. 202, pag. 66. 53) BUCHKA, Ann. Chem. Pharm. 209, pag. 276. 54) HENNIGES, DINGLER Journ. 221, pag. 351. 55) J. KOCH, AUERBACH, Das Anthracen etc., II. Aufl. 1880, pag. 64. 56) HALLER, C. r. LXXXIV., pag. 558; WAGNER, Jahresb. 1877, pag. 922. 57) CLAUS u. GAESS, Berl. Ber. 1877, pag. 925. 58) FITTIG, Berl. Ber. 1879, pag. 1740. 59) WARTHA, Berl. Ber. 1870, pag. 345. 60) PICCARD, Berl. Ber. 1874, pag. 1785. 61) A. BEHR

thracen genannt wurde. Im Jahre 1857 untersuchte FRITZSCHE (3) einen, ebenfalls aus dem Steinkohlentheer gezogenen Kohlenwasserstoff, und wiess auf die grosse

u. W. A. VAN DORP, Berl. Ber. 1874, pag. 753. 62) Dies., Berl. Ber. 1874, pag. 578. 63) KEKULÉ u. FRANCHIMONT, Berl. Ber. 1872, pag. 905. 64) SCHÜTZENBERGER, Berl. Ber. 1872, pag. 214. 65) v. PECHMANN, Berl. Ber. 1879, pag. 2124. 66) PERKIN, Chem. Soc. I., pag. 554; Berl. Ber. 1880, pag. 1993. 67) KÖRNER u. ZINCKE, Berl. Ber. 1877, pag. 1477. 68) BÖTTGER u. PETERSEN, Berl. Ber. 1873, pag. 17; Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 145. 69) AD. CLAUS und A. HERTEL, Berl. Ber. 1881, pag. 977. 70) AD. CLAUS u. C. DIERNFELLNER, Berl. Ber. 1881, pag. 1333. 71) R. BOURCART, Berl. Ber. 1879, pag. 1418. 72) H. v. PERGER, Berl. Ber. 1879, pag. 1566; Journ. f. prakt. Chem. 19, pag. 209; Berl. Ber. 1879, pag. 1204; Inaug.-Dissert. 1878. 73) O. FISCHER, Berl. Ber. 1875, pag. 675. 74) GRAEBE u. LIEBERMANN, Berl. Ber. 3, pag. 634; A. KOPP, Monit. sciens. 1878, pag. 1159; H. v. PERGER, Journ. f. prakt. XIX. 75) D. A. MAC HOUL, Berl. Ber. 1880, pag. 692. 76) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1874, pag. 805. 77) C. LIEBERMANN u. J. DEHNST, Berl. Ber. 1879, pag. 1287. 78) T. WEITER u. O. FISCHER, Jahresb. f. r. Chem. 1874, pag. 453. 79) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1871, pag. 108; 1872, pag. 868. 80) BAEYER u. CARO, Berl. Ber. 1874, pag. 969; 1875, pag. 152. 81) A. CLAUS, Berl. Ber. 1875, pag. 530. 82) LIEBERMANN u. TROSCHKE, Berl. Ber. 1875, pag. 381. 83) S. E. SIMON, Berl. Ber. 1881, pag. 464. 84) ROBIQUET u. COLIN, Ann. de chim. u. de Phys. (II) 36, pag. 225, 43, pag. 306, 63, pag. 303. 85) GAULTIER DE CLAUBRY u. PERSOZ, Ann. de chim. et de Phys. Vol. XLVIII., pag. 69. 86) RUNGE, Journ. f. pract. Chem. V., pag. 362; BERZELIUS, Jahresb. 16, pag. 262. 87) DEBUS, Ann. Chem. Pharm. LXVI., pag. 356. 88) JENNECK, POGG., Ann. 66, pag. 174. 89) DECAISNE, Journ. f. prakt. Chem. 24, pag. 424. 90) SCHIEL, Ann. Chem. Pharm. 60, pag. 79; BERZELIUS, Jahresb. 27, pag. 272. 91) HIGGIN, journ. f. prakt. Chem. 46, pag. 1. 92) SCHUNK, Ann. Chem. Pharm. 66, pag. 174; 81, pag. 347. 93) ROCHLEDER, Ann. Chem. Pharm. 80, pag. 321; 83, pag. 205. 94) E. KOPP, Bull. d. l. soc. ind. de Mulhouse 37, pag. 437. 95) PLESSEY u. SCHÜTZENBERGER, C. r. 43, pag. 167; Journ. f. prakt. Chem. 70, pag. 314. 96) C. WILLGERODT, DINGLER Journ. 217, pag. 238. 97) WOLFF u. STRECKER, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 1. 98) C. NIENHAUS, Berl. Ber. 1875, pag. 774. 99) STOKES, Chem. soc. J. 12, pag. 198; Jahresber. d. Chem. 1859, pag. 522. 100) L. TROOST (Monit. sciens. 1879, pag. 1110). 101) SCHÜTZENBERGER, Matières colorantes 2; 1, pag. 116. 102) A. ROSENSTIEHL. C. r. 82, pag. 1455; 83, pag. 73; STROBEL, Bull. d. l. soc. Ind. d. Mulhouse 1876, pag. 160. 103) SCHUNK u. RÖMER, Berl. Ber. 1879, pag. 583; W. H. PERKIN, Chem. soc. Journ. 1878, pag. 216. 104) W. H. PERKIN, Berl. Ber. 1875, pag. 780; Chem. News. 31, pag. 257. 105) PRUDHOMME, Bull. d. l. soc. chim. d. Paris 1877, XXVIII, No. 2; 1878, XXIX, No. 7; 1878, XXX, No. 8 u. 9. C. GRAEBE, Ann. Chem. Pharm. 201, pag. 333; Berl. Ber. 1878, pag. 522, 1646; 1879, pag. 1616. WITZ, Bull. soc. ind. d. Rouen 1878, pag. 82. C. LIEBERMANN, WAGNER, Jahresber. 1878, pag. 1117; AUERBACH, Chem. Zeit. 1879, I, pag. 799. 106) PRZIBRAM u. Co., WAGNER, Jahresber. 1878, pag. 1106. 107) C. GRAEBE, Berl. Ber. 1879, pag. 571. 108) E. JACOBSEN, Berl. Ber. XIII., pag. 294. 109) E. SCHUNK, Berl. Ber. 1873, pag. 573. G. FRAUDE, Berl. Ber. 1879, pag. 241. 110) SCHÜTZENBERGER u. SCHIFFERT, Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1864, pag. 70. ROSENSTIEHL, Berl. Ber. 1874, pag. 1547; 1876, pag. 1808. BOLLEY u. ROSA, Jahresber. d. Chemie 1866, pag. 643. LIEBERMANN, GIESEL u. TROSCHKE, Ann. Chem. Pharm. 183, pag. 213. SCHUNK u. ROEMER, Chem. soc. Journ. 1877, I., pag. 666. H. PLATH, Berl. Ber. 1876, pag. 1204; 1877, pag. 614. 111) GRIMM, Berl. Ber. 1873, pag. 508. SCHUNK u. ROEMER, Berl. Ber. 1877, pag. 550. RADZISZEWSKY, Berl. Ber. 1873, pag. 812. BAEYER u. CARO, Berl. Ber. 8, pag. 152. LIEBERMANN u. GIESEL, Berl. Ber. 1877, pag. 606. C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1878, pag. 1610. 112) E. SCHUNK, Berl. Ber. 1871, pag. 359; 1873, pag. 573. E. SCHUNK u. H. ROEMER, Berl. Ber. 1875, pag. 1628; 1876, pag. 382, 678; 1877, pag. 1225; 1878, pag. 969, 1176. W. H. PERKIN, Chem. News. 1871, pag. 226, Berl. Ber. 1872, pag. 996, Chem. Soc. Journ. 1878, pag. 217. G. AUERBACH, Monit. sciens. 1872, pag. 686. C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1872, pag. 868. A. ROSENSTIEHL, Ann. de chim. et de Phys. (5) 15, pag. 245. SCHRADINGER, Berl. Ber. 1875, pag. 14871. 113) LIEBERMANN u. GIESEL, Berl. Ber. 1875, pag. 1643; 1876, pag. 329. C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1878,

Aehnlichkeit desselben mit dem Anthracen hin. Durch die Arbeiten ANDERSON's (4) wurde die Identität beider festgestellt. Synthetisch wurde es zuerst von LIMPRICHT (5) durch Erhitzen von Benzylchlorid und Wasser auf 180° erhalten; es bildet sich auch beim Durchleiten von Toluol oder eines Gemisches von Benzol und Styrol oder Aethylen, oder von Petroleum (LETNY) (6), von Braunkohlentheer (LIEBERMANN u. BURG) (6), von Fichtenholztheer (ATTERBERG) (6), von Terpentinöl (SCHULTZ) (6) durch glühende Röhren (6), durch Reduction des Alizarins mit Zinkstaub (7); ferner beim Ueberleiten von Orthobenzyltoluol über erhitztes Bleioxyd (BEHR u. VAN DORP); beim Behandeln von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid (PERKIN u. HODGKINSON); bei der Destillation von Benzylphenol mit Phosphorpentoxyd (PATERNO u. FILETI); beim Erhitzen von Orthophenyltolylketon (BEHR u. VAN DORP); beim Behandeln von Orthobrombenzylbromid mit metallischem Natrium (9); bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf in Benzol gelöstes Acetylentetrabromid (137).

Am zweckmässigsten gewinnt man das Anthracen aus dem Steinkohlentheer. Dieser wird in eisernen Retorten destillirt und die von 300° an übergehenden Antheile gesondert aufgefangen. Durch Kühlen des öligen Destillates scheidet sich das Anthracen aus und wird von den flüssigen Bestandtheilen durch Filtriren, Pressen oder Ausschwingen geschieden. Behandeln zwischen erhitzten Pressplatten hat ein weiteres Abgehen von Unreinigkeiten zur Folge. Das Rohanthracen (47)

pag. 1610; 1879, pag. 182 u. 1287. LIEBERMANN, Ann. Chem. Pharm. 183, pag. 184. 114) DE LALANDE, C. r. 79, pag. 669; Berl. Ber. 1874, pag. 1545; 1876, pag. 644. 115) A. ROSENSTIEHL, C. r. 79, pag. 681; Berl. Ber. 1874, pag. 1545; 1877, pag. 734; C. r. 84, pag. 1092 u. 559. H. PLATH u. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1877, pag. 1618. 116) W. H. PERKIN, Chem. News 1873, XXVII., pag. 609 u. 82; 1876, XXXIII., pag. 61; Berl. Ber. 1873, pag. 149; 1876, pag. 281. SCHUNK u. ROEMER, Berl. Ber. 1876, pag. 678; 1877, pag. 1821. A. ROSENSTIEHL, Bull. de la soc. chim. [2], XXIX., pag. 405. 117) ZEIDLER, Ann. Chem. Pharm. 191, pag. 285. 118) KOKSCHARO, Jahresb. 1867, pag. 601. 119) LIEBERMANN u. PALM, Berl. Ber. 8, pag. 378. 120) ROEMER, Berl. Ber. 1882, pag. 223. 121) C. LIEBERMANN u. A. BOLLERT, Berl. Ber. 1882, pag. 226, 852. 122) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1882, pag. 510. 123) G. SCHÜLER, Berl. Ber. 1882, pag. 1807. 124) E. BÖRNSTEIN, Berl. Ber. 1882, pag. 1820. 125) S. E. SIMON, Berl. Ber. 1882, pag. 692. 126) H. ROEMER u. M. SCHWARZER, Berl. Ber. 1882, pag. 1040. 127) Dieselben, Berl. Ber. 1882, pag. 1045. 128) C. LIEBERMANN u. A. HAGEN, Berl. Ber. 1882, pag. 1427. 129) AUERBACH, Chem. Z. 1882, No. 37, pag. 710. 130) AD. CLAUS, Berl. Ber. 1882, pag. 1514. 131) D. R. PATENS, pag. 17695. H. BRUNCK u. C. GRAEBE, Berl. Ber. 1882, pag. 1783. 132) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. 1883, pag. 54. 133) Ders., Ann. chem. Pharm. 212, pag. 1. 134) H. ROEMER, Berl. Ber. 1883, pag. 363. 135) AD. CLAUS u. ENGELSING, Berl. Ber. 1883, pag. 902. 136) AD. CLAUS u. E. SCHNEIDER, Berl. Ber. 1883, pag. 907. 137) R. ANSCHÜTZ u. F. ELTZBACHER, Berl. Ber. 1883, pag. 623. 138) H. ROEMER u. W. LINCK, Berl. Ber. 1883, pag. 695. 139) Dieselben, Berl. Ber. 1883, pag. 703. 140) H. ROEMER, Berl. Ber. XV, pag. 1786. 141) C. LIEBERMANN u. A. HAGEN, Berl. Ber. XV, pag. 1794. 142) Dieselben, Berl. Ber. XV, pag. 1801. 143) C. LIEBERMANN, Berl. Ber. XIII, pag. 913. 144) ROCHLEDER, Berl. Ber. III, pag. 292. 145) SCHUNCK, Ann. Chem. Pharm. 39, pag. 5. 146) Derselbe, Ann. Chem. Pharm. 65, pag. 242. STENHOUSE u. MÜLLER, Ann. Chem. Pharm. 142, pag. 91. 147) FINKH, Ann. Chem. Pharm. 134, pag. 229. 148) FAUST, Ann. Chem. Pharm. 165, pag. 231. 149) SEUBERLICH, Berl. Ber. 1877, pag. 39. 150) DIEHL, Berl. Ber. 1877, pag. 186. 151) BARTH u. SENHOFER, Ann. Chem. Pharm. 164, pag. 109. 152) LIEBERMANN u. CHOJNACKI, Ann. Chem. Pharm. 162, pag. 323. 153) ROBIQUET, Ann. chim. Phys. 19, pag. 204. SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 163, pag. 218; 170, pag. 81. LÖWE, J. f. prakt. Ch. 107, pag. 345. JAFFÉ, Berl. Ber. 3, pag. 695. KLOBUKOWSKY u. NÖLTING, Berl. Ber. 1875, pag. 982. WIDMANN, Bul. soc. chim. Paris 24, pag. 354. SCHREDER, Monatsh. I, pag. 431. KLOBUKOWSY, Berl. Ber. 1876, pag. 1256; 1877, pag. 880. MALLIN, Ann. Chem. Pharm. 141, pag. 346.

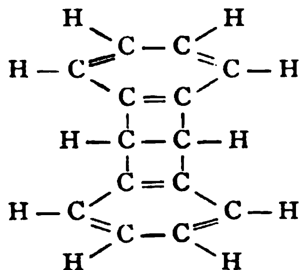
wird durch Erwärmen mit Ligroin, Schwefelkohlenstoff oder Alkohol von den leicht löslichen Beimischungen befreit und schliesslich im Wasserdampfstrome sublimirt. Das so gewonnene Anthracen ist noch nicht rein, hält namentlich gelbe Farbstoffe hartnäckig zurück. Diese können durch Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur oder durch Bleichen einer Lösung des Anthracens in Benzol durch direktes Sonnenlicht entfernt werden.

Das Anthracen bildet tafelförmige Krystalle, welche dem monoklinen System angehören (118). Es ist in reinem Zustande blendend weiss, zeigt blaue Fluorescenz, ist in Alkohol, Aether und Benzol wenig löslich, schmilzt bei 213°, beginnt aber schon bei 100° in Blättchen zu sublimiren und destillirt bei ungefähr 360°. Dampfdichte = 6,3 gefunden (berechnet = 6,15). Setzt man eine kalt gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol längere Zeit den Wirkungen der Sonnenstrahlen aus, so scheiden sich farblose, tafelförmige Krystalle von Paraanthracen (Paraphoten (8) ab, die in Benzol, Alkohol und Aether weniger löslich sind als Anthracen. Schmilzt bei 244° und verwandelt sich dabei wieder in Anthracen (7).

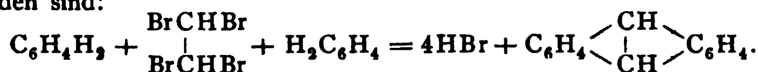
Siedende Lösungen von Anthracen und Pikrinsäure in Benzol liefern nach dem Vermischen und Erkalten rubinrothe Nadeln (8), $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, die sich in Benzol leicht lösen, von Alkohol, Wasser oder Alkalien schon in der Kälte in Pikrinsäure und Anthracen verwandelt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 138° (Graebe). Eine heisse Lösung von Anthracen und Binitroanthrachinon (Fritzsche'sches Reagens) scheidet beim Erkalten Anthracen-Binitroanthrachinon (8) in violetten Blättchen aus $C_{14}H_{10} + C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Ein anderes Additionsprodukt ist Trinitroanilinanthracen (119), $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3NH_2$, bildet rothe Nadeln.

Brom wirkt in verschiedener Weise auf Anthracen ein und bildet je nach den Versuchsbedingungen Bibromanthracen, Bibromanthracentetrabromid oder Hexabromanthracen. Von Chlor wird Anthracen bei gewöhnlicher Temperatur zunächst in Anthracendichlorid, dann in Bichloranthracen und bei höherer Temperatur in Bichloranthracentetrachlorid, Tetrachloranthracen und Hexachloranthracen verwandelt. Durch Oxydationsmittel wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt. Salpetersäure erzeugt ebenfalls Anthrachinon und Nitrosubstitutionsprodukte desselben, dagegen keine des Anthracens. Auch in alkoholischer Lösung werden keine Nitroprodukte desselben gebildet (10). Anthracen wird von Schwefelsäure unter theilweiser Verkohlung in Sulfosäuren verwandelt. Natriumamalgam erzeugt Anthracenbihydrür; Jodwasserstoff, Anthracenbihydrür und Hexahydrür und bei 280° Toluol, Benzol und die Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{30}$ und C_7H_{16} (11).

Constitution des Anthracens. Das Anthracen wird aufgefasst als bestehend aus zwei Benzolkernen, welche durch zwei unter sich verbundene Kohlenstoffatome, die in beiden Benzolkernen die Orthostellung einnehmen, verkettet sind und wird demgemäss durch folgende Formel dargestellt:



Diese Auffassung stützt sich hauptsächlich auf die Eigenschaft des Alizarins durch Oxydation Phtalsäure zu liefern; auf die Anthracensynthesen von LIMPRICHT und BERTHELOT; auf die Synthesen einiger Anthracenderivate aus Phtalsäure und Phenolen; auf die Bildung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure, von Anthracen aus Orthobrombenzylbromid (JACKSEN u. WHITE) und von Orthobromanthrachinon aus Orthobrombenzoylbenzoësäure (v. PECHMANN). Die von ANSCHÜTZ und ELTZBACHER gefundene Anthracensynthese (137) liefert den ersten experimentellen Beweis, dass die mittelständigen Kohlenstoffatome unter einander verbunden sind:



$$C_6H_4H_2 + \begin{matrix} BrCHBr \\ | \\ BrCHBr \end{matrix} + H_2C_6H_4 = 4HBr + C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4.$$

Anthracendihydrür (133), $C_{14}H_{10}H_2$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine heisse alkoholische Anthracenlösung oder beim Erwärmen von Anthracen, Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 150°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, krystallisirt in farblosen, monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 106°, sublimirt in Nadeln und destillirt unzersetzt bei 305°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und zerfällt beim Durchleiten durch eine schwach rothglühende Röhre in Anthracen und Wasserstoff. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht Anthracen und schweflige Säure, Brom verwandelt es in Bibromanthracen und Oxydationsmittel in Anthrachinon.

Homologe des Anthracendihydrürs bilden sich durch Reduction der Alkyloxanthranole (s. unten).

Anthracenhexahydrür, $C_{14}H_{10} \cdot H_6$ (7, 133), bildet sich aus dem Anthracendihydrür beim Erhitzen mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Th. amorphem Phosphor und 5 Th. Jodwasserstoff während 12 Stunden auf 200—220°. Der entstehende Kohlenwasserstoff wird mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt, destillirt, und der bei 290° übergehende Antheil gesondert aufgefangen. In seinen Eigenschaften ist diese Verbindung dem Dihydrür sehr ähnlich; schmilzt bei 63° und zerfällt bei Glühhitze in Anthracen und Wasserstoff.

Anthracenmonobromid, $(C_{14}H_{10})_2Br_2$ (12), entsteht beim Erhitzen von Anthracendibromid und durch Einwirkung der theoretischen Menge Brom auf Anthracen, das in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Es krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 100°, löst sich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Eisessig und verbindet sich mit Pikrinsäure zu orangerothen Krystallen.

Anthracendibromid, $C_{14}H_{10}Br_2$ (12), wird gebildet, wenn Anthracen mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zusammentrifft und krystallisirt in Prismen, welche in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether schwer löslich sind und sich unter Abgabe von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen.

Dibromanthracen, $C_{14}H_8Br_2$ (7, 12). Anthracen wird in Schwefelkohlenstoff vertheilt und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt und dann in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 221° erhalten. Diese sind wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas besser in Benzol, schmelzen bei 221° und sublimiren unzersetzt. Durch Oxydationsmittel wird Dibromanthracen in Anthrachinon verwandelt; mit Bromdampf in Berührung geht es in Dibromanthracentetrabromid über; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160—170° entsteht Anthracen, Aldehyd und Essigsäure.

Isodibromanthracen, $C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot C_6H_2Br_2$ (13). Dibromanthrachinon wird mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor 8 Stunden auf 150° erhitzt. Aus Alkohol schiessen glänzende, goldgelbe Tafeln, vom Schmelzpunkt 190—192° an. Ist in Benzol etwas leichter löslich als sein Isomeres; Oxydationsmittel verwandeln es in das ursprüngliche Bibromanthrachinon. Ist in Schwefelsäure löslich und wird aus der Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden.

Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_2 \cdot Br_4$ (7). ANDERSON erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Bromdämpfen bei gewöhnlicher Temperatur auf dünne Schichten von Anthracen und stellte die Formel $C_{14}H_{10}Br_6$ auf. Entsteht am besten, wenn Bibromanthracen in der Kälte mit Bromdämpfen in Berührung bleibt. Das Rohprodukt wird mit Aether gewaschen, aus Benzol umkrystallisirt und bildet dann dicke, harte Tafeln, die in Aether, Alkohol und in kaltem Benzol wenig, leichter dagegen in siedendem Benzol löslich sind. Schmilzt bei 170—180° und zerfällt dabei glatt in Bromwasserstoff, Brom und Tribromanthracen; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Tetrabromanthracen.

Tribromanthracen (7), $C_{14}H_7Br_3$, wird durch Erhitzen der vorigen Verbindung auf 200° erhalten und bildet gelbe Nadeln, die bei 169° schmelzen, in Alkohol schwer, leichter in Benzol löslich sind. Salpetersäure und Chromsäure oxydiren das Tribromanthracen zu Monobromanthrachinon, und Bromdämpfe erzeugen Tribromanthracentetrabromid.

Tetrabromanthracen, $C_{14}H_6Br_4$ (14, 7), entsteht beim Behandeln von Bibromanthracentetrabromid mit alkoholischem Kali, krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 254° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol wenig, besser in Xylol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Sublimirt unzersetzt und geht durch Oxydation in Bibromanthrachinon über.

Tetrabromanthracentetrabromid, $C_{14}H_6Br_4 \cdot Br_4$ (15), krystallisirt in farblosen Prismen, welche unter Zersetzung bei 212° schmelzen. Es bildet sich durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Tetrabromanthracen.

Pentabromanthracen, $C_{14}H_5Br_5$ (15), bildet sich aus dem vorigen Körper durch Erhitzen auf 230° als pulverige, gelbe, unkrystallinische Masse, die bei ca. 212° schmilzt.

Hexabromanthracen, $C_{14}H_4Br_6$ (16, 15), entsteht, wenn Tetrabromanthracentetrabromid mit alkoholischem Kali behandelt wird. Es bildet seideglänzende, goldgelbe Nadeln, ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, sublimirt in federfahnenähnlichen, goldgelben Nadeln und schmilzt noch nicht bei 370°. Ein Isomeres entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von Dibromanthracen und Jod auf 120° und Zutropfenlassen von Brom so lange, als noch Bromwasserstoff entweicht. Dieses Hexabromanthracen ist unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter löslich in heissem Benzol, Toluol und Chloroform, sublimirt in hellgelben, leichten Flocken, schmilzt unzersetzt bei 310—320° und wird von Chromsäure zu Tetrabromanthrachinon oxydirt.

Heptabromanthracen, $C_{14}H_3Br_7$ (16), bildet sich beim Erhitzen von Dibromanthracen im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Jod auf 200°. Auch dieser Körper ist in den meisten Lösungsmitteln, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausgenommen, unlöslich, und kann durch Sublimation in Nadeln, welche bei 350° noch nicht schmelzen, erhalten werden.

Octobromanthracen, $C_{14}H_2Br_8$ (16). Heptabromanthracen wird mit Bromjod während 8 Tagen auf 360° erhitzt. Es ist in allen bekannten Lösungs-

mitteln, selbst in siedendem Nitrobenzol und Anilin, sehr wenig löslich und sublimirt in dunkelgelben Nadeln.

FILETI (17) will durch Erhitzen von Cinchonin und Brom Perbromanthracen erhalten haben.

Anthracenbichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$ (4, 12), bildet sich bei langsamem und nicht zu lange anhaltendem Zuleiten von Chlor zu Anthracen oder durch Einleiten von Chlor in eine einprocentige Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff, die auf 0° abgekühlt ist. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in

Monochloranthracen, $C_{14}H_9Cl$ (12). Rascher erfolgt die Umwandlung beim Erhitzen. Aus Alkohol krystallisirt das Monochloranthracen in goldgelben Nadeln, welche bei 103° schmelzen und in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Die Verbindung mit Pikrinsäure stellt schöne, scharlachrothe Nadeln dar.

Dichloranthracen, $C_{14}H_8Cl_2$ (2, 7, 18), entsteht bei längerem Verweilen von Anthracen in einer Chloratmosphäre oder durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei 100°. Im Grossen gewinnt man das Dichloranthracen (welches zur Bereitung von Anthrapurpurin dienen kann) auf letzterem Wege oder man vertheilt Anthracen in Nitrobenzol und leitet in der Kälte Chlorgas ein. Es krystallisirt und sublimirt in gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 209° schmelzen, sich leicht in Benzol, weniger in Alkohol und Aether lösen. Die Lösungen besitzen prachtvolle Fluorescenz. Durch Oxydation geht es in Anthrachinon über. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu rothen Krystallen: $C_{14}H_8Cl_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dichloranthracendichlorid, $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_2$ (19). In eine Lösung von Anthracen in Chloroform wird so lange Chlor eingeleitet, bis die zuerst dickflüssige Masse eine klare Lösung bildet. Man erhält die Verbindung in farblosen Prismen, welche bei 149—150° schmelzen, und sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether lösen. Bei 170° entsteht unter Entwicklung von Salzsäure Trichloranthracen.

Dichloranthracentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_4$ (16). Man lässt Chlor in der Kälte und dann im Oelbad bei 230° auf Anthracen einwirken. Es stellt hellgelbe, mikroskopische Krystallkörner dar und schmilzt unter Zersetzung bei 141—145°. Ein Isomeres (20) bildet sich beim Behandeln von Nitrosoanthron mit Phosphorpentachlorid. Krystallisirt in weissen Nadeln.

Bleibt Dichloranthracen längere Zeit mit Bromdämpfen in Berührung, so entsteht Dichloranthracentetrabromid, $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Br_4$ (19). Es bildet weisse, atlasglänzende Nadeln, die bei 166° schmelzen und leicht in Benzol und Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen auf 180—190° verwandelt es sich in Dichlormonobromanthracen, $C_{14}H_7BrCl_2$ (19). Grünlichgelbe Blättchen, f. 168°.

Dichlordibromanthracen, $C_{14}H_6Br_2Cl_2$ (19), wird in gelben Nadeln (f. 251—252°) erhalten, wenn Dichloranthracentetrabromid mit alkoholischem Kali gekocht wird.

Trichloranthracen, $C_{14}H_7Cl_3$, entsteht beim Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Anthrachinon (21) und beim Erhitzen von Dichloranthracendichlorid auf 170° (19). Es bildet gelbe Nadeln (f. 162—163°), die in Alkohol und Aether schwer, leichter in Benzol löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

Tetrachloranthracen, $C_{14}H_6Cl_4$ (7). Man leitet Chlor über Anthracen,

das auf 180° erwärmt ist, behandelt das Reactionsprodukt mit alkoholischem Kali, krystallisirt aus Benzol um und erhält goldgelbe Nadeln (f. 220°), die in heissem Benzol löslich sind. Salpetersäure verwandelt es in Bichloranthrachinon. Ein Isomeres erhielten LIEBERMANN u. LINDEMANN (20) durch Behandeln des bei 205—207° schmelzenden Dichloranthracentetrachlorids mit alkoholischem Kali in Form von gelben Nadeln (f. 152°).

Hexachloranthracen, $C_{14}H_4Cl_6$. DIEHL (16) erhielt es durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei 260° oder von Perchlorantimon auf Anthracen oder durch Erhitzen von Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid mit Chlorjod auf 250°. Es schmilzt bei 320—330°, löst sich in heissem Benzol, Toluol, Chloroform, besser in Nitrobenzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Heptachloranthracen, $C_{14}H_3Cl_7$ (16), bildet sich, wenn Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid mit Antimonperchlorid auf 260° erhitzt wird. Es sublimirt in gelben Nadeln, schmilzt über 350° und ist löslich in Toluol, Chloroform, Nitrobenzol und Ligroin.

Octochloranthracen, $C_{14}H_2Cl_8$, hat DIEHL (16) dargestellt durch Erhitzen von Anthracen oder eines seiner Chlorderivate mit Perchlorantimon auf 275—280°. Es schmilzt über 350° und ist wenig löslich in Nitrobenzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

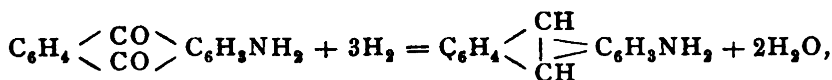
Salpetersäure-Anthracen, $C_{14}H_{10}\cdot NO_3H$ (20), bildet sich durch Einwirkung der rothen Dämpfe, welche beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure (1,33 spec. Gew.) entstehen, auf eine Lösung von Anthracen in Eisessig. Weisse Nadeln oder Prismen, welche bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Unter andern Versuchsbedingungen entsteht Untersalpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}\cdot 2NO_2$ (20), in weissen Blättchen. Es schmilzt bei 194° und geht unter Entwicklung rother Dämpfe in Nitrosoanthron, $C_{14}H_9NO_2$, über. Letzteres krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 146° und bildet sich auch durch Einwirkung von Alkalien auf Salpetersäure- und Untersalpetersäure-Anthracen. Constitutionsformel: $C_6H_4 \begin{matrix} < CO > \\ < CH(NO) > \end{matrix} C_6H_4$.

Neben dieser Verbindung entsteht aus dem Salpetersäure-Anthracen und Alkalien ein säureartiger Körper, Nitrosohydroanthron von der Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} < CH(NO) > \\ < CH(OH) > \end{matrix} C_6H_4$. Bildet sich auch durch Reduction des Nitrosoanthrons.

Nitronitrosoanthron, $C_6H_4 \begin{matrix} < CO > \\ < C \begin{matrix} NO \\ NO_2 \end{matrix} > \end{matrix} C_6H_4$ (22), stellt goldgelbe Nadeln (f. 263°) dar und wird neben Nitrosooxanthranol erhalten bei der Einwirkung von Kaliumhydratlösung auf Hydroanthracennitrit: $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_2 > \\ < C \begin{matrix} (ONO) \\ (NO_2) \end{matrix} > \end{matrix} C_6H_4$ (22).

Letzterer Körper ist isomer mit Untersalpetersäureanthracen und wird erhalten, wenn eine Lösung von Anthracenbihydrür in Eisessig mit Salpetersäure behandelt wird. Aethylanthracenbihydrür liefert eine ähnliche Verbindung $C_{14}H_8(C_2H_5)(NO_2)_3$ (22).

Anthracylamin, Anthramin, $C_{14}H_9NH_2$, bildet sich durch Reduction von Amidoanthrachinon (dargestellt aus Anthrachinonmonosulfosäure und Ammoniak) mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 und rothem Phosphor (120);



beim Erhitzen von Anthrol mit Acetamid auf 280° (121) oder beim Erhitzen mit Ammoniak (121). Krystallisirt in gelben Blättchen, die schwer in Alkohol mit gelber Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt nach LIEBERMANN und BOLLERT bei 236—237°, nach RÖMER bei 238°. In Alkalien ist der Körper unlöslich; er liefert mit Arsensäure erhitzt eine blaue Schmelze.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_9NH_2$, HCl, krystallisirt in weissen, irisirenden Blättchen, die in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Die Lösung fluorescirt nicht.

Das Sulfat ist schwerer löslich als das Chlorhydrat.

Acetylanthramin, $C_{14}H_9NHC_2H_3O$, bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 240°. Die alkoholische Lösung besitzt blaue Fluorescenz. Durch Oxydation entsteht Acetylamidoantrachinon.

Wird eine alkoholische Lösung von Anthramin mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht Anthraminhydrür, $C_{14}H_{11} \cdot NH_2$.

Beim Erhitzen von 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Schwefelsäure entstehen zwei isomere Sulfosäuren (7, 24) (wahrscheinlich neben Disulfosäuren, s. u.), welche durch ihre Bleisalze getrennt werden können.

α-Anthracenmonosulfosäure, $C_{14}H_9SO_3H$, krystallisirt in gelben Tafeln oder Säulen, die in heissem Wasser etwas löslich sind. Bleisalz = $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 4H_2O$. Barytsalz = $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 6H_2O$.

β-Anthracenmonosulfosäure bildet gelbe Säulen, welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind. Bleisalz = $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 7H_2O$, Barytsalz = $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 7H_2O$. LIEBERMANN (Berl. Ber. 1879, pag. 592) kann diese Angaben nicht bestätigen.

Anthracendisulfosäuren (25, 26). Wird Anthracen mit dem dreifachen Gewicht Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entstehen zwei isomere Disulfosäuren, (α und β), die durch ihre Blei- oder Natronsalze getrennt werden können.

α-anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, krystallisirt in citronengelben Nadeln oder Säulen und ist in überschüssiger Sodalösung schwer löslich. α-anthracendisulfosaurer Baryt, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Weisse, schwer lösliche Nadeln. β-anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 3H_2O$, bildet silberglänzende, weisse bis ledergelbe Blättchen, welche sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Lösungen besitzen blaue Fluorescenz.

β-anthracendisulfosaurer Baryt, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Dichloranthracendisulfosäure, $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$ (23). Rauchende Schwefelsäure löst allmählich Dichloranthracen zu einer grünen Flüssigkeit auf und verwandelt dasselbe in Dichloranthracendisulfosäure und wahrscheinlich auch etwas Monosulfosäure. Sie ist eine zweibasische Säure von gelber Farbe und ist leicht in Wasser löslich. Die Lösungen sind stark fluorescirend.

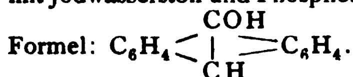
Dibromanthracendisulfosäure, $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$ (23), entsteht analog der vorigen Verbindung und zeigt auch ähnliche Eigenschaften. Werden diese Säuren mit Schwefelsäure oder mit einem Oxydationsmittel erwärmt, so bilden sich, unter Freiwerden des Halogens die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren.

α-Anthrol, $C_{14}H_9OH$ (24), wird durch Schmelzen der α-Anthracenmonosulfosäure mit Alkali erhalten und krystallisirt in glänzenden, hellgelben Nadeln oder Blättchen, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol auflösen.

β-Anthrol, $C_{14}H_9OH$ (24), bildet gelbe Nadeln und ist weniger löslich in Aether und Alkohol als α-Anthrol. Ein Anthrol, das nicht identisch ist mit den genannten, erhielten LIEBERMANN und HÖRMANN (27, 133) durch Schmelzen einer Anthracenmonosulfosäure (dargestellt durch Reduction von Anthrachinonsulfosäure mit Jodwasserstoff und Phosphor und nicht identisch mit den LINKE'schen Sulfosäuren) mit Natriumhydrat. Mischt man eine Lösung von Alkohol in Alkali mit Lösungen von Diazoverbindungen, so entstehen Farbstoffe, welche Seide und Wolle direkt blutroth bis rothbraun färben (122).

Anthroläthyläther (128) bildet sich durch Kochen von einer conc. alkoholischen Anthrollösung mit ihrem halben Volumen 20 § iger Salzsäure. Schmp. 145 bis 146°. Nach derselben Methode, ferner wenn Jodmethyl auf eine alkalische Anthrollösung einwirkt, wird Anthrolmethyläther erhalten (128). Letzterer kann in ein Nitroprodukt (128) umgewandelt werden.

Anthranol, $C_{14}H_{10}O$ (28, 133), entsteht bei der Reduction von Anthrachinon mit Jodwasserstoff und Phosphor und bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 163—170°.



Oxyanthranol, $C_6H_4 \langle {C(OH) \atop CH} \rangle C_6H_3(OH)$ (31, 133), bildet sich durch Reduction von Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln (Schmp. 202—206°).

Desoxyanthrachinon (?) glaubt AUERBACH (129) durch Schmelzen von anthrachinonmonosulfosaurem Natron mit verdünnter, wässeriger Natronlösung unter Druck erhalten zu haben.

Desoxyanthraflavinsäure, $C_{14}H_{10}O_3$ (126), entsteht beim Behandeln von Isoanthraflavinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak.

Desoxyalizarin, $C_6H_4 \langle {C(OH) \atop CH} \rangle C_6H_2(OH)_2$ (32), entsteht durch Reduction des Alizarins mit Ammoniak und Zinkstaub und bildet hellgelbe Nadeln.

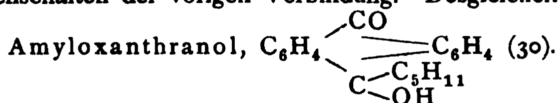
Beim Erhitzen von Anthrahydrochinon mit Jod- oder Brom-Alkylen oder beim Oxydiren von Alkyl-Anthracenhydrüren werden Alkyloxanthranole erhalten.

Methyloxanthranol (29), $C_6H_4 \langle {CO \atop C \langle {OH \atop CH_3}} \rangle C_6H_4$, schmilzt bei 187°. Die Lösungen fluoresciren. Durch Reduktion entsteht Anthracenbihydrür.

Aethyloxanthranol, $C_6H_4 \langle {CO \atop C \langle {OH \atop C_2H_5}} \rangle C_6H_4$ (30), bildet weisse Nadeln, die bei 106—107° schmelzen. Die alkoholische Lösung zeigt prachtvoll blaue Fluorescenz. Mit Jodwasserstoff reducirt, geht Aethyloxanthranol in Aethylanthracenbihydrür über; mit Phosphorpentachlorid wird Aethyloxanthranolchlorid (29) gebildet.

Butyloxanthranol (33), $C_6H_4 \langle {CO \atop C \langle {OH \atop C_4H_9}} \rangle C_6H_4$, krystallisirt in gelben Nadeln

oder Prismen (Schmp. 130°) und entspricht in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften der vorigen Verbindung. Desgleichen auch das



Phenyloxanthranol (34) wird durch Oxydation des Phenylanthranols in farblosen, glänzenden Blättchen (f. 208°) erhalten.

Anthracenhydrürmonosulfosäure, $C_{14}H_{12}SO_3$ (35), entsteht, wenn anthrachinonmonosulfosaures Natron mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) und rothem Phosphor erhitzt wird. Natronsalz = $C_{14}H_{11}SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$.

Chrysazol, α-Dioxyanthracen, $C_{14}H_8(OH)_2$ (26). Darstellung: α-Anthracendisulfosäure wird mit Alkali geschmolzen. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol zu einer gelben, blaufluorescirenden Lösung, krystallisirt in Blättchen oder Nadeln und zeigt in seinen übrigen Eigenschaften den wahren Charakter eines Phenols der Anthracenreihe.

Anthrarufol (27), β-Dioxyanthracen entspricht in Entstehungsweise und Eigenschaften der vorigen Verbindung.

Flavol (123), $C_{14}H_8(OH)_2$, entsteht aus flavanthracendisulfosaurem Natron beim Schmelzen mit Kaliumhydrat. Es stellt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver dar, das in Alkali mit gelber Farbe und starker Fluorescenz löslich ist. Beim Zusammentreffen mit Diazoxylol entsteht ein Farbstoff. Das flavanthracendisulfosaure Natron wird durch Reduction der α-Anthrachinondisulfosäure gewonnen.

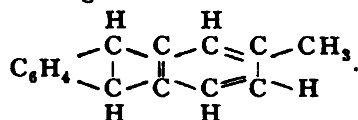
Anthracencarbonsäure, $C_{14}H_9CO_2H$, bildet sich beim Erhitzen von Chlorkohlenoxyd mit Anthracen im zugeschmolzenen Rohr auf 180 und 200° (36) und wird in gelblichen Krystallen erhalten, welche in Aether, Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind, bei 206° schmelzen und sich dabei nach und nach in Kohlensäure und Anthracen zersetzen. Die Salze sind zum grossen Theil in Wasser löslich. Oxydirende Substanzen verwandeln sie in Anthrachinon. Eine isomere Säure, welche unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol und Eisessig ist, wird beim Erhitzen von Anthracenmonosulfosäure mit Ferrocyankalium erhalten (37). Aus heiss gesättigten, alkoholischen Lösungen krystallisirt sie in gelben Nadeln, zersetzt kohlensaure Salze, schmilzt unregelmässig bei 260° ohne Kohlensäure abzuspalten und sublimirt in orangegelben Nadeln. Die Lösungen fluoresciren grün oder blau und liefern mit Oxydationsmitteln hauptsächlich Anthrachinoncarbonsäure und nur Spuren von Anthrachinon. Die dritte Anthracenmonocarbonsäure (38) entsteht bei der Destillation von anthracenmonosulfosaurem Natron (aus Anthrachinonsulfosäure durch Reduction dargestellt) mit Ferrocyankalium und Verseifen des erhaltenen Nitrils und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen von ledergelber Farbe. Löst sich in Alkohol und Eisessig nicht so leicht wie die vorige Verbindung und geht bei der Oxydation in Anthrachinoncarbonsäure über.

Methanthren, $C_{15}H_{12}$ (39), wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Podocarpinsäure und Zinkstaub erhalten, schmilzt bei 117° und siedet über 360°.

Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$, bildet sich beim Durchleiten von Dimethylphenylmethan (40) oder Dimethylphenyläthan (41) oder Terpenthinöl (43) durch glühende Röhren, beim Erhitzen von Chrysophansäure und von Emodin mit Zinkstaub (42, 133) und ist in den Producten der trocknen Destillation des Steinkohlentheers (44) und Anilinrückständen (45) aufgefunden worden.

Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, bildet gelb gefärbte, glänzende Tafeln, die bei 198—201° schmelzen und in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Mit Pikrinsäure entsteht eine charakteristische Verbindung. Es sublimirt in grossen Blättchen, welche blaue Fluorescenz besitzen.

Methylanthracen besitzt folgende Konstitutionsformel (46, 47):



Bei der Oxydation bildet sich Anthrachinoncarbonsäure, durch Einwirkung von Brom entstehen Substitutionsproducte. Dibrommethylanthracen $C_{15}H_{10}Br_2$, goldgelbe Nadeln, Schmp. 156° (nach LIEBERMANN 138—140°). Tetrabromethylanthracen, $C_{15}H_8Br_4$, gelbe Nadeln.

Ein Methylanthracen, dargestellt durch Reduction von Methylanthrachinon (Nebenprodukt der Anthrachinonfabrikation) bildet gelbe Blättchen von grüner Fluorescenz, schmilzt bei 203° und scheint vom vorhin beschriebenen verschieden zu sein (124).

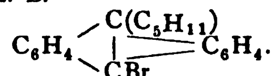
Methanthrol, $C_{15}H_{12}O$ (39), ist von OUDEMANS bei der trocknen Destillaton des Calciumpodocarpats erhalten worden. Schmilzt bei 122°.

Dimethylanthracen, $C_{14}H_8(CH_3)_2$ entsteht durch Erhitzen von Ruficoccin mit Zinkstaub (48); soll ferner sich bilden, wenn Xylylchlorid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 210° erhitzt wird (von ZINCKE bezweifelt (49). WACHENDORFF und ZINCKE (50) entdeckten im hochsiedenden Theile der Anilinöle ein Dimethylanthracen, welches in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig schwer löslich ist. In der Wärme löst es sich besser und krystallisirt in gelblichen Blättchen von charakteristischem Atlasglanz (Schmp. 224—225°). Bei der Oxydation entsteht Dimethylanthrachinon (Schmp. 155°), Methylanthrachinoncarbonsäure und Anthrachinondicarbonsäure.

Aethylanthracen, $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{c}C-C_2H_5\\|\\C-H\end{array}\!\!>\!C_6H_4$ (51), entsteht durch Erwärmen von Anthrachinon mit Zinkstaub, Bromäthyl und Natronlauge oder durch Einwirkung von Zinkstaub, Ammoniak und Wasser auf Aethyloxanthranol. Es bildet grosse Blättchen, die bei 60—61° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen.

Butylanthracen, $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{c}CH\\|\\C-C_4H_9\end{array}\!\!>\!C_6H_4$ (51), bildet sich wie die vorige Verbindung und krystallisirt in fluorescirenden Nadeln. Schmp. 57°.

Amylanthracen (51), $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{c}CH\\|\\C-C_5H_{11}\end{array}\!\!>\!C_6H_4$. Entstehungsweise und Eigenschaften entsprechen dem Aethylanthracen. Es ist zerfliesslich in Ligroin und Benzin, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in farblosen bis meergrünen Nadeln, die bei 59° schmelzen. Die Lösungen fluoresciren bläulich. Die Pikrinsäure-Verbindung besitzt charakteristische Eigenschaften; Brom und Chlor liefern Monosubstitutionsprodukte, z. B.



Phenylanthracen bildet sich durch Erhitzen von Phenylanthranol mit

Zinkstaub (52) oder von Cöruleïn mit Zinkstaub (53) und krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 152—153° schmelzen.

Anthrachinon, Anthracenuse (2), Oxanthracen (4), $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Behandeln von Anthracen mit Salpetersäure, Chromsäure und andern Oxydationsmitteln.

Man kocht z. B. Anthracen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., wäscht die sich ausscheidende, gelbe Masse und unterwirft sie der Sublimation. Es bildet sich hierbei auch etwas Nitroanthrachinon.

Eine Lösung von Anthracen in Eisessig wird zum Kochen erhitzt und nach und nach mit dem doppelten Gewicht Kaliumbichromat versetzt; hat die Reaction nachgelassen, so wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Masse wird gewaschen und sublimirt (7).

HENNIGES (54) mischt Anthracen mit Manganchlorürlösung, erhitzt zum Kochen und lässt Chlorkalklösung zufliessen.

Anthracen kann auch durch Erhitzen mit Braunstein (55) oder mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit salpetersaurem Eisen und Wasser auf 100° oxydirt werden. HALLER (56) behandelt eine Lösung von Anthracen in Eisessig mit Chlorchromsäure; CLAUS und GAESS (57) leiten in eine alkoholische Lösung von Anthracen Chlor oder Brom ein. FITTIG (58) beobachtete die Bildung von Anthrachinon bei der Oxydation der Isatropasäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Für fabrikmässige Darstellung des Anthrachinons wird als Oxydationsmittel eine Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure angewandt. Das Anthracen wird mit dem anderthalbfachen Gewicht Kaliumbichromat und Wasser zum Kochen erhitzt und allmählich mit der berechneten Menge Schwefelsäure vermischt. Nach beendigter Reaction lässt man erkalten, filtrirt, wäscht und trocknet. Zur Reinigung wird das trockne Rohanthrachinon mit Schwefelsäure auf 110—120° erhitzt. Die schwarze Masse wird der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, wodurch das Anthrachinon krystallinisch ausfällt. Der aus feinen Nädelchen bestehende Niederschlag wird mit Wasser aufgekocht, filtrirt, gewaschen, mit Sodalösung gekocht, filtrirt, gewaschen und getrocknet. Man erhält auf diese Art ein schwach grün gefärbtes, krystallinisches Pulver.

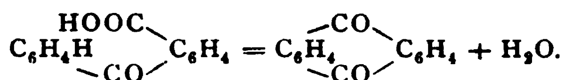
Das Anthrachinon sublimirt in gelben Nadeln und wird oft in goldgelben, langen Säulen erhalten. Es ist in Aether und Alkohol wenig löslich, reichlicher in heissem Benzol. Schmp. 273° (276,5°), Dampfdichte = 7,33 (ber. 7,2). Brom verwandelt es bei 160° in Dibrom-Anthrachinon; der Einwirkung oxydirender Substanzen widersteht es energisch. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Anthracen gebildet. WARTHA (59) erhielt durch Erwärmen von einer alkoholischen Anthrachinonlösung mit Kalihydrat Alizarin. Uebergiesst man ein Gemisch von Anthrachinon und Zinkstaub mit wässerigem Kali oder Natronhydrat, so färbt sich die Lösung schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, roth unter Bildung von Anthrahydrochinon (30).

Synthesen. Wird eine Mischung von Phtalylchlorid, Benzol und Zinkstaub 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 220° erhitzt, so bildet sich unter Salzsäureabspaltung Anthrachinon: (60)



$$C_6H_4{COCl \atop COCl} + C_6H_6 = C_6H_4{<CO> \atop <CO>}C_6H_4 + 2HCl.$$

A. BEHR und. W. A. VAN DORP (61) erhielten Anthrachinon beim Ueberleiten von β-Tolylphenylketon über erhitztes Bleioxyd oder beim Erhitzen von β(Ortho)-Benzoylbenzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid: (62)



Bei der Destillation von Calciumbenzoat entsteht ebenfalls Anthrachinon (63).

Diese Synthesen, die leichte Oxydirbarkeit der Anthrachinonderivate (eine Eigenschaft, welche hauptsächlich den Orthoderivaten eigen ist) und die Bildung von Orthobromanthrachinon aus Orthobrombenzoylbenzoësäure beweisen die Orthostellung der CO-Gruppen in beiden Benzolkernen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure oder von concentrirter Schwefelsäure auf Chloranthracen hat SCHÜTZENBERGER (64) ein isomeres Anthrachinon erhalten. Dasselbe krystallisirt in rothen, dem Alizarin ähnlich sehenden Nadeln und geht in gewöhnliches Anthrachinon über, wenn seine Dämpfe auf 300° erhitzt werden.

Monobromanthrachinon (7), $C_{14}H_7BrO_2$, bildet sich durch Oxydation von Tribromanthracen und krystallisirt in hellgelben Nadeln, die wenig in Alkohol, reichlicher löslich in heissem Benzol sind. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht Alizarin. Ein Isomeres, Orthobromanthrachinon, erhielt v. PECHMANN (65) beim Erhitzen von Orthobrombenzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure. Schmilzt bei 188° und krystallisirt in gelben Nadeln.

Dibromanthrachinon, $C_{14}H_6Br_2O_2$ (7), entsteht durch Einwirkung von Brom auf Anthrachinon bei 160° und durch Oxydation des Tetrabromanthracens mit Chromsäure und krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche unzersetzt sublimiren und in Benzol und Chloroform löslich sind. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Alizarin. Nach PERKIN (66) sind die, nach den beiden Bildungsweisen erhaltenen Verbindungen nicht identisch, sonder isomer; er bezeichnet das aus Anthrachinon entstehende als α-Bibromanthrachinon, das andre als β-Bibromanthrachinon. Ersteres schmilzt bei 145°, letzteres bei 175°.

Tribromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_3O_2$ (15), bildet sich durch Oxydation von Pentabromanthracen mit Chromsäure. Es ist schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, leichter in den höheren Homologen des letzteren; sublimirt in Nadeln (Schmp. 365°). Es geht beim Schmelzen mit Alkalien in Purpurin über. Stellung der Bromatome 1·3·4.

Ein Isomeres entsteht aus Dibromanthrachinon (16), beim Erhitzen mit der berechneten Menge Brom und Jod auf 250° oder aus Anthrachinon, wenn es mit Bromjod auf 275° erhitzt wird. Es löst sich leicht in Benzol, Aether, Toluol und Nitrobenzol, schmilzt bei 180° und sublimirt in gelben Nadeln.

Tetrabromanthrachinon, $C_{14}H_4Br_4O_2$, wird erhalten durch Oxydation von Hexabromanthracen (15) und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in gelben Nadeln (Schmp. 370°). Beim Schmelzen mit Alkali geht es in Alizarin über.

Ein Isomeres bildet sich beim weiteren Bromiren von Tribromanthrachinon (16) (Schmp. 295—300°); es krystallisirt in gelben Schuppen. In der Alkalischmelze liefert es ein trihydroxylirtes Anthrachinon, das aber mit keinem der bekannten Purpurine identisch ist.

Pentabromanthrachinon, $C_{14}H_3Br_5O_2$ (16), entsteht durch Oxydation des Heptabromanthracens und durch Einwirkung von Bromjod auf Anthrachinon.

Antrachinondichlorid, $C_{14}H_8Cl_2O_2$ (67), wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf flüssiges Tolylphenylketon.

Dichloranthrachinon, $C_{14}H_6Cl_2O_2$ (7), gleicht der entsprechenden Bromverbindung und wird auch in derselben Weise dargestellt.

Trichloranthrachinon, $C_{14}H_5Cl_3O_2$ (16). Anthrachinon wird mit Perchlorantimon auf 180° erhitzt. Es sublimirt in Nadeln (Schmp. 284—290°) und liefert beim Schmelzen mit Aetznatron Purpurin.

Tetrachloranthrachinon, $C_{14}H_4Cl_4O_2$ (16), bildet sich, wenn Dichloranthrachinon und Perchlorantimon auf 200—220° erhitzt werden, und bei der Oxydation von Hexachloranthracen. Schmp. 320—330°.

Pentachloranthrachinon, $C_{14}H_3Cl_5O_2$ (16), bildet sich durch Oxydation von Heptachloranthracen und beim Erhitzen von Dichloranthracenchinon mit Perchlorantimon auf 250°.

Mononitroanthrachinon, $C_{14}H_7(NO_2)O_2$ (68), entsteht durch Kochen von Anthrachinon mit 10—12 Thln. Salpetersäure von 1,48—1,5 spec. Gew. und beim Behandeln von Bibromanthracen mit rauchender Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. (69). Es bildet ein blassgelbes Pulver, schmilzt bei 230° und sublimirt in schwach gelb gefärbten Nadeln.

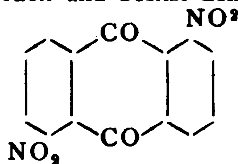
Orthonitroanthrachinon bildet sich beim Behandeln einer Lösung von Anthrachinon in Schwefelsäure mit Salpetersäure (140). Es sublimirt in gelben, sägeförmigen Blättchen und schmilzt bei 220°. Beim Behandeln mit Schwefelammonium oder Zinnoxydulkali bildet sich Orthoamidoanthrachinon.

Mononitromonobromanthrachinon, $C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$ (69), wird erhalten durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) auf Tetrabromanthracen und krystallisirt aus Eisessig in weissen Nädelchen (Schmp. 261°). Reducirende Körper führen es in Amidoanthrachinon (Schmp. 250°) über.

Mononitrobibromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$ (70), entsteht beim vorsichtigen Behandeln von Tetrabromanthracen mit rauchender Salpetersäure. Es sublimirt in gelben Nadeln (Schmp. 245°), löst sich leicht in Eisessig und wird von alkoholischem Ammoniak in Tetrabromtetraimidoazoanthracen umgewandelt.

Dinitroanthrachinon, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, Oxybinitrophoten oder FRITZSCHE's Reagenz (8, 68, 7, 69). Zur Darstellung werden 15 Thle. Anthracen in ein heisses Gemisch von 500 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und 2500 Thln. Wasser unter beständigem Schütteln eingetragen. Durch Kochen wird die Reaction zu Ende geführt und die ausgeschiedene Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in gelben Nadeln und giebt mit Kohlenwasserstoffen charakteristische, gefärbte Verbindungen.

1,4 Diorthonitroanthrachinon (134) bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Schwefelsäurelösung von Anthrachinon. Es schmilzt über 300°, sublimirt in federförmigen, hellgelben Krystallen, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform fast unlöslich, löst sich dagegen leicht in kochendem Nitrobenzol. Von conc. Schwefelsäure wird es in geringen Mengen mit gelber Farbe aufgenommen. Zinnoxydulkali erzeugt daraus die entsprechende Diamidoverbindung, welche in prachtvollen, metallglänzenden, tiefrothen Nadeln sublimirt und eine Diacetylverbindung liefert. Die Nitroverbindung kann in Anthrarufin übergeführt werden und besitzt demnach die Constitutionsformel:



Isodinitroanthrachinon (oder α-Dinitroanthrachinon von BÖTTGER und PETERSEN) entsteht durch Behandeln von Anthrachinon mit 15 Thln. eines Ge-

misches aus gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) und Schwefelsäure (66°) in der Wärme, oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthrachinondisulfosäure. Es ist wenig löslich in Alkohol und Benzol, reichlicher in Chloroform und krystallisirt in mikroscopischen Krystallen. Beim Erhitzen bäckt es bei 252° zusammen und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in braunen Kryställchen. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° erwärmt, so verwandelt es sich in einen violetten Farbstoff, Diimidohydroxylanthrachinon.

C. LIEBERMANN und A. HAGEN (142, 132) haben durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon einen Farbstoff, $C_{28}H_{18}N_2O_7$, erhalten, der Seide schön roth färbt und als Amid des Erythroxyanthrachinons und Purpuroxanthins anzusehen ist.

Dinitromonobromanthrachinon, $C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$ (70), entsteht beim Behandeln von Tribromanthracen mit einer Mischung von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 213°.

Dinitrodibromanthrachinon, $C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$ (70), bildet sich beim Behandeln von Tetrabromanthracen mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Aus Eisessig krystallisirt es in gelben Nadeln (Schmp. 239°).

Dinitrotetrabromanthrachinon, $C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$ (69), entsteht aus Bibromanthracentetrabromid und rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,49). Schmilzt bei 105° und liefert durch Reduction Diamidoanthrachinon (Schmp. 236°).

Monamidoanthrachinon, $C_{14}H_7(NH_2)O_2$, bildet sich durch Reduction von Mononitroanthrachinon mit Schwefelnatrium (68) oder mit Natriumamalgam (69) und stellt ein ziegelrothes Pulver dar, welches durch Sublimation in hellrothen, rhombischen Nadeln erhalten werden kann. Schmp. 256°.

Ein von diesem verschiedenes (69) Amidoprodukt soll beim Erhitzen von Anthrachinonmonosulfosäure mit Ammoniak entstehen. Schmp. 302°. (71, 72.)

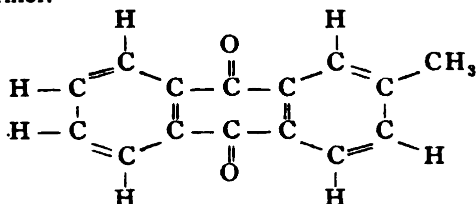
Amidobibromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$ (70), entsteht durch Reduction von Mononitrobibromanthrachinon mit concentrirter Zinnchlorürlösung und sublimirt in rothen Nadeln, Schmp. 169—170°.

Diamidoanthrachinon, Anthracenorange, $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$ (68, 8, 72), wird dargestellt durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinnoxydulnatron oder Schwefelammonium. Es schmilzt bei 236° und sublimirt in granatrothen Nadeln, welche in Chloroform, Glycerin und Benzol leicht löslich sind.

Ein Isomeres, Orthodiamidoanthrachinon oder Alizarinamid, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf reines, trocknes Alizarin.

Azoverbindungen des Anthrachinons sind durch Behandeln von alkoholischen Lösungen des Diamidoanthrachinons mit salpetriger Säure erhalten worden (68).

Methylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_2$ (42, 73), entsteht durch Oxydation des Methylanthracens. Es schmilzt bei 162—163° und besitzt nach HAMMERSCHLAG (47) folgende Structurformel:



Wachendorff und Zincke (45) beschreiben ein Isomeres, welches bei 177—179° schmilzt. Mit letzterem identisch ist wahrscheinlich ein aus Rohanthrachinon durch Digeriren mit Benzol gewonnenes Methylanthrachinon (138). Wird dasselbe in der 6—7fachen Menge Schwefelsäure gelöst und darauf mit Kaliumnitrat versetzt, so bildet sich Nitromethylantrachinon. Es sublimirt in weissen Nadeln und giebt beim Behandeln mit Zinnoxydulkali die Amidoverbindung, welche in Wasser beinahe unlöslich ist und in dunkelrothen Nadeln sublimirt. Acetylamidomethylanthrachinon bildet hellrothe Nädelchen Schmp. 176—177°. Durch Diazotiren u. s. f. kann die Amidoverbindung in Oxymethylanthrachinon übergeführt werden; schmilzt bei 177—180°, krystallisirt in gelben Nadeln und ist möglicherweise mit dem von Baeyer und Drewsen entdeckten identisch. Beim Behandeln von Amidomethylanthrachinon mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor entsteht Amidomethylanthranol (139). Sublimirt in rothen Nadeln, welche bei 183° schmelzen.

Methanthrachinon erhielt Oudemans (39) durch Oxydation des Methanthrens.

Anthrachinonmonosulfosäure, $C_{14}H_7(SO_3H)O_2$ (74, 35), bildet sich durch Behandeln von Anthrachinon mit wenig Schwefelsäure bei niedriger Temperatur und wird in reinem Zustande in Form von gelben Blättchen erhalten, wenn das Blei- oder Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt wird. Die Säure ist in Wasser löslich.

Natriumsalz, $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2O$, bildet dunkelgelbe, blättrige Krystalle
100 Thle. Wasser lösen bei 100° 18,88 Thle. Salz,
100 „ „ „ „ 18° 5,59 „ „

Calciumsalz, $[C_{14}H_7O_2(SO_3)]_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser löslich.

Bariumsalz, $[C_{14}H_7O_2(SO_3)]_2Ba + H_2O$, krystallisirt in gelben Krystallen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Bleisalz, $[C_{14}H_7O_2(SO_3)]_2Pb + H_2O$, ist in Wasser schwer löslich.

Die Alkalisalze gehen beim Schmelzen mit kaustischen Alkalien zunächst in Monoxyanthrachinon, dann in Alizarin über.

Anthrachinonmonosulfosäurechlorid, $C_{14}H_7(SO_2Cl)O_2$ (75), wird durch Zusammenreiben von trockner Monosulfosäure und Phosphorpentachlorid erhalten und schmilzt bei 190—191°.

Anthrachinondisulfosäuren bilden sich: wenn Anthrachinon mit viel starker Schwefelsäure so lange auf höhere Temperatur erhitzt wird, bis das Reactionsprodukt vollständig in Wasser löslich ist (21); durch Oxydation der Anthracendisulfosäuren (23, 77) mit Braunstein, Bleisuperoxyd etc.; durch Erhitzen der Dichlor- oder Dibromanthracendisulfosäure mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure (74, 23); durch Erhitzen von β-Benzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure (76).

α-Anthrachinondisulfosäure, $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$, bildet sich vorwiegend, wenn das Gemisch von Anthrachinon und Schwefelsäure längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wird. Die freie Säure wird durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Sie bildet eine goldgelbe, krystallinische Masse, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig löst. Die SO_3H-Gruppen sind auf beide Benzolkerne vertheilt.

α-Anthrachinondisulfosaures Natron, $C_{14}H_6(SO_3Na)_2O_2 + 7H_2O$, ist ein goldgelbes, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer, etwas besser in heissem löslich ist. Beim Schmelzen mit Natriumhydrat bildet sich zuerst Anthraflavinsäure, bei weiterem Erhitzen Flavopurpurin.

α-Anthrachinondisulfosaures Blei, $C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2 + 1H_2O$, gelbe,

krystallinische, in Wasser schwer lösliche Masse. Leitet man in eine Suspension dieses Salzes mit Wasser Schwefelwasserstoff ein, so scheint Hydrochinondisulfosäure zu entstehen (135).

α-Antrachinondisulfosaures Barium, $C_{14}H_6(SO_3)_2BaO_2 + 1H_2O$, ist ein gelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. α-Anthrachinondisulfochlorid, $C_{14}H_6(SO_2Cl)_2O_2$. Krystallisirt aus Benzol in goldglänzenden, monoklinen Tafeln. Schmp. 243—244°.

β-Antrachinondisulfosäure, $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$, kann neben der Monosulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon bei niederer Temperatur erhalten werden und krystallisirt in goldgelben Blättchen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ihre Salze unterscheiden sich von denen der α-Disulfosäure durch ihre leichtere Löslichkeit.

Natriumsalz, $C_{14}H_6(SO_3Na)_2O_2 + 4H_2O$, stellt goldgelbe Prismen oder seideglänzende Nadeln dar und ist leicht löslich in Wasser und heissem Weingeist. Schmelzendes Natriumhydrat verwandelt es in Isoanthraflavinsäure und Isopurpurin. Bleisalz, $C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2 + H_2O$, ist leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in gelblich weissen Krystallen aus. Bariumsalz, $C_{14}H_6(SO_3)_2BaO_2 + 2H_2O$, bildet seideglänzende Pyramiden, die schwer in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure löslich sind.

Sulfochlorid, $C_{14}H_6(SO_2Cl)_2O_2$, schmilzt bei 183—184° und ist in siedendem Benzol sehr leicht löslich.

χ-Anthrachinondisulfosaures Natron (77), $C_{14}H_6O_2(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, bildet schwer lösliche, schwefelgelbe Prismen und liefert beim Schmelzen mit Natriumhydrat Chrysazin. Es entsteht beim Kochen des α-anthracendisulfosauren Natrons mit Salpetersäure.

ρ-Anthrachinondisulfosaures Natron, $C_{14}H_6O_2(SO_3Na)_2 + 5H_2O$, bildet leicht lösliche, schwach ledergelbe Blättchen und geht bei der Kalischmelze in Anthrarufin über. Wird durch Oxydation des β-anthracendisulfosauren Natrons erhalten.

Durch Behandeln von anthrachinonmonosulfosaurem Natron mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen zwei Mononitroanthrachinonsulfosäuren (130). Die α-Nitroanthrachinonsulfosäure krystallisirt in gelben Blättchen, welche bei 255° unter Zersetzung schmelzen. Natriumsalz, $C_{14}H_6(NO_2)O_2SO_3Na + H_2O$. Das Chlorid bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 194°. Beim Schmelzen der Säure mit Natriumhydrat wird Alizarin gebildet. Die β-Nitroanthrachinonsulfosäure stellt ein graues, krystallinisches Pulver dar, und schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Die Säure selbst, wie auch ihre Salze sind leichter löslich als die α-Verbindungen. Die β-Verbindung liefert beim Schmelzen mit Natriumhydrat kein Alizarin. Durch Reduction entstehen die entsprechenden Amidoanthrachinonsulfosäuren.

Beim Behandeln von α-Nitroanthrachinonsulfosäure mit conc. Schwefelsäure sollen Farbstoffe, welche Derivate einer Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure sind (130, 135), entstehen. Nach Liebermann verläuft diese Reaction analog der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitroanthrachinon (132).

Wird anthrachinon-α-disulfosaures Blei mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure gekocht, so entsteht Nitroanthrachinon-α-disulfosäure. Gelbe Prismen; Schmp. 181—182° (136).

Anthrachinonmonocarbonsäure, $C_{14}H_7O_2COOH$ (49, 41, 37, 42, 46, 47, 78), entsteht durch Kochen einer Lösung von Methylanthracen in Eisessig

mit Chromsäure, sublimirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 283° (nach HAMMERSCHLAG bei 280°). Sie ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich; beim Ueberleiten über eine glühende Asbestschicht zerfällt sie in Kohlensäure und Anthrachinon. Sie löst sich in Natriumacetat und Ammoniumacetat und wird aus diesen Lösungen nicht durch Essigsäure gefällt.

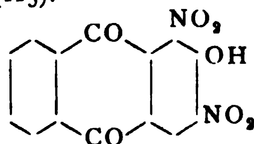
Anthrachinondicarbonsäure, $C_{14}H_6O_2(COOH)_2$ (50), entsteht neben Methylanthrachinoncarbonsäure durch Oxydation des Dimethylanthracens. Sie bildet kleine, gelbliche Wärzchen, welche über 300° schmelzen und schwer in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind.

Oxyanthrachinon, $C_{14}H_7(OH)O_2$, ist als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Alizarins von GLASER und CARO (79, 36) aufgefunden worden. Es entsteht beim Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure oder von Monobromanthrachinon mit Natriumhydrat; ferner bildet es sich durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenol (80) neben Erythroxyanthrachinon und entsteht endlich auch aus Alizarin, wenn dieses in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird.

Darstellung. Anthrachinonmonosulfosaures Natron wird mit circa dem dreifachen Gewicht Natriumhydrat und 4 Theilen Wasser bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, bis die Schmelze eine rothe Farbe angenommen hat. Man löst dieselbe in Wasser und versetzt die orangerothe Lösung mit Säure. Der gelbe Niederschlag, neben Monoxyanthrachinon auch Alizarin enthaltend, wird zur Trennung der letztern mit Barium oder Calciumcarbonat gekocht. Man trennt die unlöslichen Alizarinverbindungen durch Filtration und scheidet das Oxyanthrachinon im Filtrat mit einer Säure ab.

Das Oxyanthrachinon ist selbst in heissem Wasser sehr wenig löslich, von Alkohol und Aether wird es etwas reichlicher aufgenommen; aus siedender Eisessiglösung krystallisirt es in gelben Nadeln. Schmilzt bei 323°, sublimirt unzersetzt und bildet mit Basen Salze, die in Wasser mit gelbrother Farbe löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Veränderung, beim Erwärmen bildet sich eine Sulfosäure. Färbt gebeizte Zeuge nicht an. Acetyloxanthrachinon entsteht beim Erhitzen von Oxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid auf 160°. Dibromoxyantrachinon, $C_{14}H_5Br_2O_2 \cdot OH$, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Tetrabromphenolphtaleïn. Dinitrooxyantrachinon (83), $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)O_2$. Monoxyanthrachinon wird mit dem 15fachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf 60—70° erwärmt. Es ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, bildet Salze, färbt Seide und Wolle orange, schmilzt bei 268—270° und wird durch Zinn und Salzsäure reducirt.

Constitutionsformel (125):



Der Aethyläther bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Dinitrooxyanthrachinonsilber. Schmilzt bei 158° (125).

C. LIEBERMANN u. A. HAGEN (141) erhielten Nitrooxyanthrachinonäthyläther durch Oxydation von Binitroanthroläther.

α-Amidooxyanthrachinon, $C_{14}H_8 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot O_2$, ist beim Erhitzen von Alizarin mit Ammoniak auf 150—200° erhalten worden (68).

Oxyanthrachinonäthyläther bildet sich durch Oxydation aus Anthroläther (141).

Oxanthrachinonsulfosäuren, $C_{14}H_6O_2 \cdot SO_3H \cdot OH$. Wird erhalten, wenn Anthrachinondisulfosäure mit Alkalihydrat geschmolzen wird (36, 18). Eine isomere Verbindung erhielt v. PERGER (72) durch Erwärmen von Monoxyantrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 120°.

Oxyanthrachinoncarbonsäure, $C_{15}H_8O_5$, entsteht durch Schmelzen des Natronsalzes der Anthrachinoncarbonsäure mit Alkalihydrat (47).

Erythrooxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_3$ (80, 72, 65). Bildung siehe Oxyanthrachinon. Bildet gelbrothe Nadeln, die in verdünntem Ammoniak fast unlöslich sind (Trennung von Oxyanthrachinon); ist löslich in heissem Alkohol und in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe. Zersetzt mit Wasser und Bariumcarbonat gekocht letzteres nicht. Schmilzt bei 180°, beginnt schon bei 150° in orangerothen Nadeln zu sublimiren. Die Salze gleichen mehr denen des Alizarins, wie denen des Oxyanthrachinons. Amidoerythrooxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2 \cdot NH_2 \cdot OH$ erhielt v. PERGER (72) aus Orthodiamidoanthrachinon. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht es in eine Monosulfosäure über.

Erythrooxyanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_6O_2 \cdot SO_3H \cdot OH$ (72). Bildet sich beim Erhitzen von Erythrooxyanthrachinon mit Schwefelsäure auf 130°

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$ (84), Matière colorante rouge von GAULTIER DE CLAUBRY und PERSOZ (85); Krapproth (von RUNGE) (86); Lizarinsäure (von DEBUS) (89). Synthetisch von GRAEBE und LIEBERMANN (7) aus Anthracen dargestellt; von BAEYER und CARO (80) durch Einwirkung von Brenzcatechin auf Phtalsäure erhalten.

Schon ZENNECK (88) (1828) und später DECAISNE (89) (1837) kamen zur Ansicht, dass Alizarin nicht frei in der frischen Krappwurzel, sondern als Glucosid existirt, welches durch Gährung oder durch Säuren in Alizarin und Zucker zerfällt (90, 91). In der Krappwurzel geht diese Veränderung durch Einwirkung eines in derselben enthaltenen Fermentes beim Lagern allmählich vor sich. SCHUNK (92) nannte dieses Glucosid Rubian; ROCHLEDER (93) stellte es rein dar und belegte dasselbe mit dem Namen Ruberythrinsäure.

Um Alizarin aus Krapp darzustellen, befolgt man am besten das E. KOPP'sche Verfahren (94). Dieses gründet sich 1. auf die Eigenschaft der schwefeligen Säure, die Einwirkung der im Krapp enthaltenen Fermente auf die Glucoside zu verhindern und 2. auf die Thatsache, dass das Alizaringlucosid gegen schwefelige Säure beständiger ist, als das Purpuringlucosid. Frisch geerntete Krappwurzel wird zerkleinert, zuerst kalt, darauf warm mit schwefelige Säure enthaltendem Wasser ausgezogen. Die warmen Auszüge werden mit 4§ Schwefelsäure vermischt und zur Spaltung des Purpuringlucosides auf 35—40° erwärmt. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Purpurin ab und erhitzt das Filtrat während mehrerer Stunden zum Kochen. Dabei zersetzt sich das Alizaringlucosid und man erhält einen Niederschlag (grünes Alizarin), welcher Alizarin, eine grüne, organische Substanz und einen gelben Farbstoff enthält. Zur Entfernung der letzteren wäscht man mit salzsäurehaltigem und zuletzt mit reinem Wasser. Dem getrockneten Niederschlag wird das Alizarin mit Holzgeist, Alkohol oder mit höher siedenden Kohlenwasserstoffen entzogen. Setzt man die zuerst erhaltenen, kalten, wässrigen Auszüge (s. oben) in Gährung, so erhält man Krappalkohol (s. Krapp).

Ueber die Darstellung des Alizarins aus Anthracen s. Farbstoffe.

Durch Sublimation des nach obigem Verfahren erhaltenen Alizarins erhält man chemisch reines Alizarin.

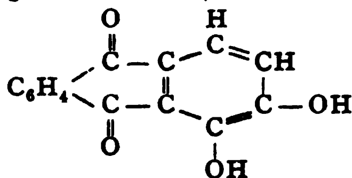
Aus den käuflichen Pasten des Handels ist der reine Farbstoff am besten in folgender Weise darzustellen. Die Paste wird in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt, wobei vorhandenes Anthrachinon zurückbleibt und darauf mit Chlorbarium zum Kochen erhitzt. Der Niederschlag wird nach sorgfältigem Waschen in Wasser suspendirt und mit Säure zersetzt. Die abgeschiedenen Flocken werden auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und sublimirt oder aus Eisessig krystallisirt. Aus Alkohol, Benzol, schweren Theerölen, wasserhaltigem Aether etc. krystallisirt das Alizarin ebenfalls.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich (95), ebenso in kaltem Alkohol; den Lösungen in höher siedenden Kohlenwasserstoffen kann das Alizarin durch Schütteln mit ätzenden Alkalien entzogen werden. Alaun- und Thonerdesulfatlösungen nehmen selbst beim Kochen nur wenig Alizarin auf und lassen beim Erkalten das Gelöste wieder ausfallen. Der Schmelzpunkt liegt nach LIEBERMANN und TROSCHKE bei 275° (82), nach O. FISCHER bei 275—277° (73), nach WILLGERODT bei 280—289° (96), nach SCHUNK und RÖMER bei 282°. Mit Schwefelsäure von 66° kann das Alizarin erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt; beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich wieder unverändert ab. Kochende Salpetersäure, Eisenchlorid etc. verwandeln das Alizarin in Phtalsäure (97, 92). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Anthracen (7). Beim Versetzen einer Lösung von Alizarin in concentrirter Schwefelsäure mit Kaliumnitrit wird Anthrachinon gebildet (98).

Eine wässerige Lösung von Alizarinnatrium ($5\frac{0}{00}$) zeigt durch den Spectralapparat betrachtet, drei schwarze Bänder, welche bei dicker werdender Schicht zu einem Streifen sich vereinigen, der vom Roth des Streifen C bis zum Blau des Streifen F reicht, während das Roth und Violett sehr hell bleiben (23, 99).

L. TROOST (100), hat die Dampfdichte in Stickstoff und Kohlensäure bei 289°, 283,7° und 292° zu 16,32; 15 und 17,8 gefunden, während die Formel $C_{14}H_8O_4$ = 16,62 verlangt. Die Dampfspannung des Alizarins war bei 261° 11 Millim., bei 276° 20 Millim.

Gegen Basen verhält sich das Alizarin wie eine zweibasische Säure. Es ist ein Anthrachinon, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt sind. Die Bildung von Phtalsäure durch Oxydation des Alizarins zeigt, dass beide Hydroxylgruppen im selben Benzolkern enthalten sind. Die Stellung der beiden Hydroxyle unter sich geht aus der Bildung des Alizarins aus Phtalsäure und Brenzcatechin hervor. Berücksichtigt man endlich die Eigenschaft des Alizarins in Purpurin übergehen zu können, so ist die Structurformel:



Die Alkalisalze und das Ammoniaksalz des Alizarins lösen sich mit schön violettrother Farbe in Wasser und in Alkohol, sind jedoch schwer löslich in conc. Alkalilösungen. Die Ammoniaksalzlösung giebt mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge.

Bariumalizarat, $C_{14}H_6(O_2Ba)O_2 + H_2O$. Entsteht beim Vermischen einer alkalischen Alizarinlösung mit Chlorbarium als violetter Niederschlag, der in Wasser kaum löslich ist. Verliert das Krystallwasser erst bei 120°.

Calciumalizarat, $C_{14}H_6(O_2Ca)O_2 + H_2O$, scheidet sich beim Vermischen einer Alizarinammoniaklösung mit Chlorcalciumlösung als purpurvioletter Niederschlag aus. Ist in Wasser unlöslich.

Aluminiumalizarat wird gebildet beim Vermischen einer alkalischen Alizarinlösung mit Alaun oder Thonerdehydrat. Stellt einen rosa oder roth gefärbten Niederschlag dar.

Monoacetylalizarin, $C_{14}H_6OH(OCOCH_3)O_2$, krystallisirt in goldgelben Blättchen.

Diacetylalizarin, $C_{14}H_6(OCOCH_3)_2O_2$, amorphes Pulver, schmilzt bei 160°.

Diäthylalizarin, $C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_2$ (101), wird erhalten durch Erhitzen von Alizarinnatrium mit Jodäthyl auf 120°. Gelbe Flüssigkeit.

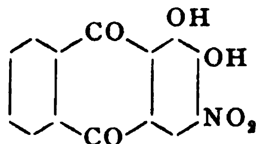
Dibenzoylalizarin, $C_{14}H_6(OC_7H_5O)_2O_2$ (101). Kann durch Erhitzen von Alizarin mit Benzoylchlorid auf 190° in Krystallen erhalten werden.

Monochloralizarin, $C_{14}H_7ClO_4$ (16), entsteht, wenn eine kalt gesättigte Lösung von Alizarin in Schwefelkohlenstoff, die etwas Jod enthält, in der Kälte mit Chlor behandelt wird. Schmilzt bei 244—248° und sublimirt in schönen, rothen Nadeln. Dichloralizarin, $C_{14}H_6Cl_2O_4$ (16), bildet sich durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Alizarin oder durch Einleiten von Chlor in Nitrobenzol, welches Alizarin suspendirt enthält. Orangerothe Krystalle, welche bei 208—210° schmelzen. Tetrachloralizarin, $C_{14}H_4Cl_4O_4$ (16), wird als rothbraunes, krystallinisches Pulver gewonnen durch Erhitzen von Alizarin mit Pentachlorantimon.

Durch Schmelzen von Tribromanthrachinon mit Kaliumhydrat entsteht Monobromalizarin, $C_{14}H_7BrO_4$ (16). Schmilzt bei 280°. Dibromalizarin (16), $C_{14}H_6Br_2O_4$, bildet sich beim Erhitzen von Alizarin mit Brom und Jod im zugeschmolzenen Rohr und sublimirt in braunrothen Nadeln, schmilzt bei 168—170°. Tetrabromalizarin, $C_{14}H_4Br_4O_2$ (16), wird durch Erhitzen von Alizarin mit überschüssigem Bromjod auf 180° erhalten.

Nitroalizarin, $C_{14}H_5NO_2\cdot(OH)_2O_2$, ist zuerst von ROSENSTIEHL durch Einwirkung von salpetriger Säure auf trocknes Alizarin dargestellt worden (102); bildet sich auch beim Erhitzen von Dinitrooxyanthrachinon mit verdünnter Natronlauge (125).

(Darstellung s. Farbstoffe). Aus Eisessig krystallisirt das Nitroalizarin in gelben Nadeln oder Blättchen, die bei 244° schmelzen und in gelben Blättchen sublimiren. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; das entstandene Natronsalz wird von einem Ueberschuss von Alkali gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit goldgelber Farbe. Es ist ein Farbstoff, der Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen röthlich violett anfärbt. Durch reducirende Substanzen geht das Nitroalizarin in die entsprechende Amidoverbindung über (103). Constitutionsformel (125):

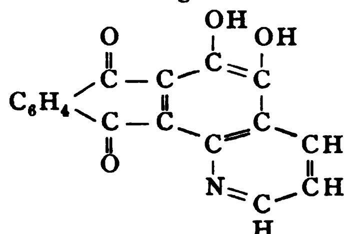


Ein Isomeres, α-Nitroalizarin, hat PERKIN (104) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylalizarin erhalten. Schmilzt bei 194—196°.

Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ (105). Gestützt auf die Beobachtungen von PRUD'HOMME, dass Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff liefert, hat BRUNK mit Erfolg die Darstellung dieses Körpers im Grossen ausgeführt.

1 Thl. Nitroalizarin wird mit 5 Thln. wasserfreiem Glycerin und 5 Thln. conc. Schwefelsäure auf 90° erhitzt; die erhaltene Schmelze wird mit Wasser verdünnt und ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich braune Flocken aus, die beim Waschen mit Wasser blau werden. (Das Blau krystallisirt aus sauren Flüssigkeiten mit einem Molekül der Säure; letztere wird jedoch beim Waschen mit Wasser entfernt.) Zur Reinigung krystallisirt man aus Amylalkohol, Eisessig oder hochsiedenden Kohlenwasserstoffen um und erhält es als braune, glänzende Nadeln, die bei 268—270° schmelzen und beim Erhitzen unter starker Verkohlung sublimiren. In Natriumhydratlösung löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe, wird jedoch auf Zusatz von überschüssigem Alkali in grünen Flocken ausgefällt. Zinkstaub reducirt die alkalische Lösung, beim Schütteln mit Luft wird der Farbstoff zurückgebildet.

GRAEBE giebt dem Alizarinblau folgende Constitutionsformel:



Durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf Alizarinblau entsteht eine in Wasser lösliche Verbindung von der Formel $C_{17}H_9NO_4 + 2SO_3{<}^{H}_{Na}$. Dieser Farbstoff wird als Alizarinblau S (131) in den Handel gebracht und hat in der Druckerei grosse Verwendung.

Alizarinsulfosäure, $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3H$ (21, 106), entsteht beim Behandeln von Alizarin mit Schwefelsäure. Nach v. PERGER (72) erhitzt man reines Alizarin mit starker Schwefelsäure auf 130—140°, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht. Dieselbe Sulfosäure ist von GLASER in den Mutterlaugen des Alizarins aufgefunden und von GRAEBE (107) näher untersucht worden. E. JACOBSEN (108) stellt Sulfosäuren dar durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure, $ClSO_3H$, auf Alizarin.

Methylalizarin, $C_{14}H_5CH_3(OH)_2O_2$ (109), bildet sich beim Schmelzen von methylanthrachinonsulfosaurem Kali, oder von Methyloxyanthrachinon oder von Monobrommethyloxyanthrachinon mit Kaliumhydrat. Es schmilzt bei 250—252° und ist in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich.

Alizarincarbonsäure, $C_{14}H_5COOH(OH)_2O_2$ (47), entsteht beim Schmelzen von anthrachinoncarbonsulfosaurem Natron mit Natriumhydrat. Ist ein ziegelrothes Pulver, schmilzt bei 305° und sublimirt in kleinen, rothen Nadeln.

Von den Isomeren des Alizarins sind zu erwähnen:

Isoalizarin (144) findet sich neben andern Körpern, Hydrisalizarin etc in dem mit Säuren behandelten Krapp. Es löst sich in Barytwasser mit rother, in Natronlauge mit bluthrother Farbe.

Xanthopurpurin, Purpuroxanthin, m-Dioxyanthrachinon (110) wurde im rohen, aus Krapp bereiteten Purpurin entdeckt und kann aus dem Purpurin selbst dargestellt werden: durch Erhitzen mit Jodphosphor und Wasser, durch Kochen mit Natron und Zinnchlorür, durch Erwärmen mit Alkali und gewöhnlichem Phosphor. Bildet sich ferner beim Erhitzen von Purpuroxanthincarbonsäure

und durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Purpurinamid. Krystallisirt in gelben Nadeln, Schmp. 262—263° und sublimirt in gelbrothen Nadeln; es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und kochender Alaunlösung. Die Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser; das Calciumsalz, $CaC_{14}H_6O_4$, bildet rothbraune Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Eine kochende Lösung in Kalihydrat verwandelt es an der Luft in Purpurin; beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Hydropurpuroxanthin; durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak wird Purpuroxanthinamid gebildet. Verschiedene Aether, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte sind bekannt.

Chinizarin (111), p-Dioxyanthrachinon entsteht beim Erhitzen von Hydrochinon mit Phtalsäureanhydrid neben Chinizarinsulfosäure, von p-Chlorphenol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, beim Erhitzen von Purpurin. Krystallisirt in rothen Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 192—193°. Sublimirt in Nadeln und ist leicht löslich in Benzol. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe und wird durch Kohlensäure gefällt. Durch Oxydation entsteht Purpurin, durch Reduction Chinizarinhydrür, Chinizarol und Oxyhydroanthranol. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Oxychrysazin.

Im Alizarin des Handels sind Anthraflavinsäure (112) und Isoanthraflavinsäure (112) aufgefunden worden.

Anthraflavinsäure entsteht beim Schmelzen von α-Anthrachinondisulfosäure mit Natriumhydrat und beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit Schwefelsäure. Krystallisirt in gelben Nadeln, die in Wasser, Benzol und Aether unlöslich sind. Schmilzt erst über 330° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Blättchen. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe und geht beim Schmelzen mit Alkalien in Flavopurpurin über. In kaltem Kalkwasser ist es schwer löslich, unlöslich in kaltem Barytwasser. Verschiedene Aether, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte sind dargestellt und beschrieben.

Isoanthraflavinsäure, $C_{14}H_8O_4 + H_2O$, entsteht beim Schmelzen von β-Anthrachinondisulfosäure mit Natriumhydrat. Bildet gelbe Nadeln, die erst über 330° schmelzen und in gelben Blättchen oder Nadeln sublimiren. Ist in Alkalien, kaltem Baryt- und Kalkwasser leicht löslich. Liefert beim Schmelzen mit Natriumhydrat Anthrapurpurin. Auch von diesem Körper sind Aether bekannt; ebenso Brom- und Nitro-Substitutionsprodukte. Wird Isoanthraflavinsäure mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht behandelt, so entsteht Tetranitroisoanthraflavinsäure (127), $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, ein Farbstoff, der Seide und Wolle orangegelb färbt.

Metabenzbioxyanthrachinon (112) entsteht beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit Schwefelsäure. Krystallisirt in Nadeln, welche bei 291—293° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Geht beim Behandeln mit Alkali leicht in Isopurpurin über.

Anthrarufin (25, 77, 112) entsteht neben dem Vorigen und neben Anthraflavinsäure beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit Schwefelsäure und beim Schmelzen von ρ-Anthrachinondisulfosäure mit Kali. Krystallisirt in hellgelben Blättchen, Schmp. 280°. Beim Schmelzen mit Kali wird Oxyanthrarufin gebildet.

Chrysazin (113) wird erhalten durch Behandeln von Hydrochrysamid mit salpetriger Säure und darauf mit Alkohol; durch Schmelzen von χ-Anthrachinondisulfosäure mit Kali. Es bildet rothbraune Nadeln vom Schmp. 191°, ist wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform, unlöslich in kaltem Ammoniak, leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelbrother Farbe. Beim Schmelzen mit

Alkali entsteht Oxychrysazin, bei langandauernder Einwirkung Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure geht es in Tetranitrochrysazin (Chrysamminsäure) über. Letztere bildet sich auch beim Erwärmen von Aloë mit Salpetersäure (144) und kann in goldglänzenden Blättchen erhalten werden. Ist in kochendem Wasser sehr wenig löslich, schmeckt bitter und verpufft bei raschem Erhitzen. Durch Reduction wird Tetramidochrysazin, $C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$, (Hydrochrysamid) (146), durch Einwirkung von Cyankalium Chrysocyamminsäure, $C_{18}H_6N_6O_{12} + 3H_2O$ (147), gebildet.

Frangulinsäure, $C_{14}H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird beim Kochen von Frangulin mit verdünnter Salzsäure neben Zucker erhalten (148). Bildet orangegelbe bis braune Nadeln, Schmp. 252—254°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Löst sich in Kalilauge mit kirschrother Farbe

Purpurin (84), matière colorante rose (85), Krapppurpur (86), Oxyalizarinsäure (87), $C_{14}H_8O_5$. Kommt im Krapp wie das Alizarin nicht in freiem Zustande, sondern als Glucosid vor.

De Lalande (114) erhielt es durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure; v. Perger (72) beim Schmelzen der Alizarinpurpurschwefelsäure mit Kalihydrat; Diehl (16) beim Schmelzen des Tribromanthrachinons mit Natronhydrat und Baeyer und Caro (80) aus Chinizarin.

Die Vorschriften zur Gewinnung des Purpurins aus Krapp basiren meistens in der Anwendung von Alaunwasser behufs Trennung vom Alizarin. Man behandelt z. B. gemahlenen und gewaschenen Krapp mit concentrirter Schwefelsäure, kocht den schwarzen Rückstand mit Alaunwasser aus und lässt erkalten. Das ausgeschiedene Alizarin wird durch Filtration getrennt und im Filtrat das Purpurin durch Zusetzen von Schwefelsäure gefällt, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. (Siehe auch Kopp's Methode b. Alizarin).

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, orangeroth gefärbten Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; in wasserfreiem Zustande sind die Nadeln tiefroth; bei 150° beginnt es zu sublimiren und schmilzt bei 253°. In kochendem Wasser löst es sich mit gelber Farbe, ebenso in Aether. Die Lösung fluorescirt und zeigt zwei Absorptionsbänder, von denen das eine mit der Linie F zusammenfällt, während das andere bei E liegt.

Purpurin ist auch löslich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol und mit rother Farbe in Kali- oder Natronlauge. Kochende Alaunlösung giebt eine gelbrothe, stark fluorescirende Lösung. Purpurin färbt mit Thonerde gebeitzte Zeuge scharlach.

Constitution. Im Purpurin sind 3 Hydroxylgruppen und zwar in demselben Kern in der Stellung 1 · 2 · 4 vorhanden. Es erhellt dies aus folgenden Thatsachen: Purpurin liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen (7); durch Oxydation liefert es Phtalsäure; nach de Lalande entsteht es durch Oxydation des Alizarins und wird auch aus Chinizarin erhalten. Da im Alizarin die Hydroxyle die Stellung 1 · 2, im Chinizarin 1 · 4 einnehmen, so muss das dritte eintretende Hydroxyl 1 · 2 · 4 oder 1 · 3 · 4 sein. Diese beide Stellungen sind aber, wenn die CO-Gruppen unter sich in der Orthostellung sind, identisch.

Neben dem Purpurin findet sich im Handelspurpurin in beträchtlicher Menge ein anderer Farbstoff, das Pseudopurpurin (110, 7, 115, 47) oder Purpurincarbonsäure, $C_{15}H_8O_7$.

Isopurpurin, Anthrapurpurin, $C_{14}H_8O_5$ (116), wurde von Auerbach (112) im

sogen. »künstlichen Purpurin«, von PERKIN im künstlichen Alizarin, das aus Dichloranthracen bereitet war, aufgefunden. Am besten bereitet man Isopurpurin durch Schmelzen von β-Anthrachinondisulfosäure mit 4 Thln. Aetznatron und $\frac{1}{10}$ Thl. Kaliumchlorat im geschlossenen Apparat auf 180—200° und Umkrystallisiren aus Eisessig, wodurch es in orangefarbenen Nadeln, die wenig in kochendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol löslich sind, zu erhalten ist. Die alkalische Lösung ist ähnlich, aber röther wie eine Alizarinlösung; in kochender Alaunlösung ist es sehr wenig löslich. Es sublimirt in orangegelben Nadeln unter theilweiser Zersetzung und schmilzt über 360°. Gebeiztes Zeug färbt es wie Alizarin, nur sind die Thonerdelacke scharlach. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht Isopurpurinamid, durch salpetrige Säure wird es in siedender Lösung in Isoanthraflavinsäure verwandelt. Das Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali giebt Aufschluss über die Konstitution; neben andern Produkten entstehen nämlich nicht unbeträchtliche Mengen von Protocatechusäure. Die beiden Hydroxyle in einem Benzolkern sind also einander benachbart und zu den verbindenden Kohlenstoffatomen in der Stellung 1, 3, 4; die Stellung des dritten Hydroxyls im andern Benzolkern ist noch nicht ermittelt.

Flavopurpurin, $C_{14}H_8O_5$ (116), kann aus der α-Anthrachinondisulfosäure durch Schmelzen mit Alkali bereitet werden (Siehe Farbstoffe). Es krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Wasser und Aether wenig löslich sind; von kaltem Alkohol und von heissem Eisessig wird es reichlicher aufgenommen. Reine, von salpetriger Säure freie Schwefelsäure erzeugt eine schön rothe Lösung; die alkalische Lösung ist röther als die des Isopurpurins, mit viel Wasser wird sie schmutzig gelbroth und bei längerem Stehen findet Zersetzung unter Entfärbung statt. Es sublimirt in Nadeln, welche dem sublimirten Alizarin sehr ähnlich sehen und schmilzt erst über 330°. Gebeiztes Zeug wird von Flavopurpurin angefärbt; die Thonerdelacke sind gelber als die des Isopurpurins.

Andere Trioxyantrachinone sind:

Anthragallol, $H_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (149). Wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Gallussäure, Benzoësäure und Schwefelsäure, oder von Pyrogallussäure, Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure. Sublimirt bei 290° in orangerothen Nadeln, die ziemlich schwer in Alkohol löslich sind. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe.

Oxychrysazin (Oxyanthrarupin) bildet sich beim Schmelzen von Chrysazin (113), Anthrarufin (112), ρ- oder χ-Anthrachinonsulfosäure (77) mit Kali. Sublimirt in rothen Nadeln, die ziemlich schwer in Alkohol löslich sind. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Ein Trioxyanthrachinon erhielt DIEHL (150) beim Erhitzen von Tetrabromanthrachinon mit Natriumhydrat. Hellbraune Nadeln, die in Natronlauge mit braunrother Farbe löslich sind.

Von Tetraoxyanthrachinonen sind zu nennen:

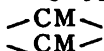
Oxypurpurin (16), aus Purpurin durch Erhitzen mit Kali darzustellen. Anthrachryson (151) entsteht bei der trocknen Destillation von Metadioxybenzoësäure. Gelbe, krystallinische Flocken, die bei 320° noch nicht schmelzen. Rufiopin (152) bildet sich beim Erhitzen von Opiansäure mit Schwefelsäure auf 180°. Gelbrothe Krusten; sublimirt in orangefarbenen Flocken. Löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe.

Rufigallussäure, Hexaoxyanthrachinon, $(OH)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3 + 2H_2O$ (153) bildet sich beim Erhitzen von Gallussäure oder von Gallussäureäthylester

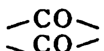
mit Schwefelsäure. Bildet rothe Krystalle, die sich in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe lösen; auf Zusatz von conc. Natronlauge wird die Farbe indigoblau. Ist in kaltem Wasser unlöslich und sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Von Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen. Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht Kohlensäure und Oxalsäure; durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Alizarin. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.

Beim Schmelzen mit Kali bilden sich unter anderem: Metaoxybenzoësäure, γ-Oxyisophtalsäure, Salicylsäure, Oxyterephtalsäure etc. KLOBUKOWSKI hat verschiedene Aether beschrieben.

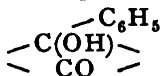
Nach LIEBERMANN (143) fluoresciren diejenigen Derivate, in denen die, beide Benzolreste verbindende Zweikohlenstoffgruppe die Constitution



besitzt, wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet, während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe



oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe



enthalten ist, keine Fluorescenz zeigen.

Chrysophansäure*), $C_{15}H_{10}O_4:C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH)_2$. Findet sich in der Flechte *Parmelia parictina* (1), in den Sennesblättern und in den Wurzeln verschiedner *Rheum*- und *Rumex*-Arten. Entsteht bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Chrysarobin an der Luft (2). Zur Darstellung übergiesst man Chrysarobin mit verdünnter Kalilauge und leitet Luft ein, bis die Flüssigkeit roth geworden ist. Man fällt dann mit Salzsäure und zieht mit Ligroin aus. Es bildet goldgelbe Nadeln, die bei 162° schmelzen, die in Aether, Benzol und Eisessig leicht, in siedendem Alkohol schwer und kaum in Wasser löslich sind. In Schwefelsäure löst es sich unzersetzt mit rother Farbe. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen. Es bildet ein bei 202° schmelzendes Diacetylderivat, $C_{15}H_{10}O_2(OC_2H_3O)_2$ und ein bei 200° schmelzendes Benzoat. Durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht die Tetranitrochrysophansäure, $C_{15}H_6N_4O_{12}$ (3), welche gelbe Blättchen bildet und sich wie eine zweibasische Säure verhält. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° liefert die Chrysophansäure Amidochrysophansäure (3), $C_{15}H_{11}NO_3$, welche in braunen Blättchen krystallisirt.

Methylchinizarin, $C_{15}H_{10}O_4:C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH)_2$. Beim Erwärmen eines Gemischs von Hydrotoluchinon, Phtalsäureanhydrid und 8—10 Thlen. Schwefelsäure auf 130—150° (4). Das Produkt wird mit Wasser gefällt, mit Wasser ausgekocht und dann mit Benzol behandelt. Es bildet lange rothe bei 160° schmelzende Nadeln, das durch Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen erzeugt. Seine Lösungen fluoresciren stark.

*) 1) ROCHLEDER u. HELDT, Ann. Chem. 48, pag. 12. 2) LIEBERMANN u. SEIDLER, Ann. Chem. 212, pag. 36. 3) LIEBERMANN u. GEISEL, Ann. Chem. 183, pag. 175. 4) NIETZKY, Ber. 10, pag. 2012. 5) WARREN DE LA RUE u. MÜLLER, Jahresber. 1857, pag. 517. 6) LIEBERMANN u. WALDSTEIN, Ber. 9, pag 1775.

Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$. Findet sich im Goapulver (2) und wird durch Auskochen desselben mit Benzol, Verdunsten der Lösung und Umkrystallisiren aus Eisessig daraus gewonnen. Bildet kleine Blättchen, die gegen 178° schmelzen, in Wasser und Ammoniak unlöslich, in Chloroform, Eisessig und Benzol leicht löslich sind. Es ist in verdünnter Kalilauge unlöslich, löst sich dagegen in concentrirter Kalilauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Beim Durchleiten von Luft durch diese Lösung entsteht Chrysophansäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen. Durch Essigsäureanhydrid und essigsaures Natron wird ein Tetracetat, $C_{30}H_{22}(C_2H_3O)_4O_7$, gebildet.

Emodin, $C_{15}H_{10}O_5:C_{14}H_4(CH_3)O_2(OH)_3$. Findet sich in der Rhabarberwurzel (5) und in der Faulbaumrinde (6) *(Rhamnus frangula)*. Darstellung s. bei ROCHLEDER, Ber. 2, pag. 373. Es bildet orangerothe seideglänzende Nadeln oder Prismen, die gegen 250° schmelzen. Leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Beim Glühen mit Zinkstaub geht es in Methylanthracen über. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es ein Triacetat, das bei 190° schmilzt.

GNEHM.

Register für Band I.

Druckfehlerverzeichniss.

Seite 33 Zeile 19 v. o. fehlt der Literaturhinweis (29).
„ 41 „ 18 v. o. ist zu bemerken, dass Trioxymaleïnsäure identisch ist mit inactiver Weinsäure (vergl. Ber. 14, pag. 713).
„ 157 „ 18 v. o. Fig. 5 muss statt *c* — *a* stehen und statt *a* — *c*.
„ 242 „ 9 v. u. fehlt der Verweis auf Neurin.
„ 560 „ 3 v. o. muss der Name »EMMERLING« wegfallen.
„ 560 „ 4 v. o. lies statt **Amylalkohol, -äther, -ester** — Amylalkohol, -äther, -ester.
„ 610 „ 6 v. o. statt BECHAMP — BÉCHAMP.
„ 610 „ 7 v. o. statt MUSPRATH — MUSPRATT.
„ 610 „ 14 v. u. statt pag. 443 — pag. 143.
„ 610 „ 23 v. u. statt pag. 878 — pag. 978.
„ 611 „ 17 v. o. statt. J. 1883 — J. 1863.
„ 611 „ 19 v. o. statt pag. 803 — pag. 1803.
„ 611 „ 27 v. o. statt pag. 395 — pag. 388.
„ 611 „ 1 v. u. statt Ber. 10 — Ber. 11.
„ 612 „ 10 v. o. statt pag. 31—37 — pag. 13—37.
„ 612 „ 1 v. u. statt St. Jahrg. — St. Jahresb.
„ 612 „ 9 v. u. statt 315) — 316).
„ 612 „ 16 v. u. statt 33 u. f. — 233 u. f.

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).